

Synthese und Struktur neuer Thiocarbonyl-ylide

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Peter Gronski
aus Bad Nauheim

Marburg/Lahn 1976

Synthese und Struktur neuer Thiocarbonyl-ylide

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

**Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

vorgelegt von

Peter Gronski

aus Bad Nauheim

Marburg/Lahn 1976



Vom Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 15. 12. 1976

Tag der mündlichen Prüfung: 15. 12. 1976

Berichterstatter: Prof. Dr. K. Hartke

Mitberichterstatter: Prof. Dr. Dr. h. c. H. Böhme

Die vorliegende Arbeit entstand am
Institut für Pharmazeutische Chemie
und Lebensmittelchemie der Philipps-
Universität Marburg/Lahn auf Anregung
und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Klaus Hartke.

Für seine großzügige Unterstützung
und seinen stets hilfreichen Rat
möchte ich Herrn Professor Hartke
an dieser Stelle herzlich danken.

Verzeichnis

Verzeichnis

Seite

1.	Einleitung	1
2.	Einleitung des 1. Teils	2
3.	Einleitung des 2. Teils	3
4.	Einleitung des 3. Teils	4
5.	Einleitung des 4. Teils	5
6.	Einleitung des 5. Teils	6
7.	Einleitung des 6. Teils	7
8.	Einleitung des 7. Teils	8
9.	Einleitung des 8. Teils	9
10.	Einleitung des 9. Teils	10
11.	Einleitung des 10. Teils	11
12.	Einleitung des 11. Teils	12
13.	Einleitung des 12. Teils	13
14.	Einleitung des 13. Teils	14
15.	Einleitung des 14. Teils	15
16.	Einleitung des 15. Teils	16
17.	Einleitung des 16. Teils	17
18.	Einleitung des 17. Teils	18
19.	Einleitung des 18. Teils	19
20.	Einleitung des 19. Teils	20
21.	Einleitung des 20. Teils	21
22.	Einleitung des 21. Teils	22
23.	Einleitung des 22. Teils	23
24.	Einleitung des 23. Teils	24
25.	Einleitung des 24. Teils	25
26.	Einleitung des 25. Teils	26
27.	Einleitung des 26. Teils	27
28.	Einleitung des 27. Teils	28
29.	Einleitung des 28. Teils	29
30.	Einleitung des 29. Teils	30
31.	Einleitung des 30. Teils	31
32.	Einleitung des 31. Teils	32
33.	Einleitung des 32. Teils	33
34.	Einleitung des 33. Teils	34
35.	Einleitung des 34. Teils	35
36.	Einleitung des 35. Teils	36
37.	Einleitung des 36. Teils	37
38.	Einleitung des 37. Teils	38
39.	Einleitung des 38. Teils	39
40.	Einleitung des 39. Teils	40
41.	Einleitung des 40. Teils	41
42.	Einleitung des 41. Teils	42
43.	Einleitung des 42. Teils	43
44.	Einleitung des 43. Teils	44
45.	Einleitung des 44. Teils	45
46.	Einleitung des 45. Teils	46
47.	Einleitung des 46. Teils	47
48.	Einleitung des 47. Teils	48
49.	Einleitung des 48. Teils	49
50.	Einleitung des 49. Teils	50
51.	Einleitung des 50. Teils	51
52.	Einleitung des 51. Teils	52
53.	Einleitung des 52. Teils	53
54.	Einleitung des 53. Teils	54
55.	Einleitung des 54. Teils	55
56.	Einleitung des 55. Teils	56
57.	Einleitung des 56. Teils	57
58.	Einleitung des 57. Teils	58
59.	Einleitung des 58. Teils	59
60.	Einleitung des 59. Teils	60
61.	Einleitung des 60. Teils	61
62.	Einleitung des 61. Teils	62
63.	Einleitung des 62. Teils	63
64.	Einleitung des 63. Teils	64
65.	Einleitung des 64. Teils	65
66.	Einleitung des 65. Teils	66
67.	Einleitung des 66. Teils	67
68.	Einleitung des 67. Teils	68
69.	Einleitung des 68. Teils	69
70.	Einleitung des 69. Teils	70
71.	Einleitung des 70. Teils	71
72.	Einleitung des 71. Teils	72
73.	Einleitung des 72. Teils	73
74.	Einleitung des 73. Teils	74
75.	Einleitung des 74. Teils	75
76.	Einleitung des 75. Teils	76
77.	Einleitung des 76. Teils	77
78.	Einleitung des 77. Teils	78
79.	Einleitung des 78. Teils	79
80.	Einleitung des 79. Teils	80
81.	Einleitung des 80. Teils	81
82.	Einleitung des 81. Teils	82
83.	Einleitung des 82. Teils	83
84.	Einleitung des 83. Teils	84
85.	Einleitung des 84. Teils	85
86.	Einleitung des 85. Teils	86
87.	Einleitung des 86. Teils	87
88.	Einleitung des 87. Teils	88
89.	Einleitung des 88. Teils	89
90.	Einleitung des 89. Teils	90
91.	Einleitung des 90. Teils	91
92.	Einleitung des 91. Teils	92
93.	Einleitung des 92. Teils	93
94.	Einleitung des 93. Teils	94
95.	Einleitung des 94. Teils	95
96.	Einleitung des 95. Teils	96
97.	Einleitung des 96. Teils	97
98.	Einleitung des 97. Teils	98
99.	Einleitung des 98. Teils	99
100.	Einleitung des 99. Teils	100

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

	Seite
1. Einleitung	1
2. Umsetzungen mit cis-3,5-Dibromcyclopenten	6
2.1. Synthese der Thiuroniumsalze	6
2.2. Konformationsbetrachtungen	13
2.3. Alkylierungsversuche	15
2.4. Bromierungsversuche	16
3. Thiocarbonyl-ylide des Fluorens	18
3.1. Darstellung von S-(9-Fluorenyl) thiuroniumsalzen	21
3.1.1. Gleichgewichtsverschiebung mit Silbersalzen	25
3.2. Die Thiocarbonyl-ylide: reaktive Zwischen- stufen	28
3.2.1. Das N,N,N',N'-Tetramethylthiuronium- S- 9-fluorenylid	28
3.2.2. Das N,N'-Dimethyl-2-imidazolidinthionium- S-9-fluorenylid	31
3.2.3. Das N,N'-Dimethyl-2-benzimidazolidin- thionium-S-9-fluorenylid	33
3.2.4. Deprotonierung von Thiuroniumsalzen mit zumindest einem stickstoffständigen Proton	37
3.2.4.1. Deprotonierung des S-(9-Fluorenyl) thiuroniumbromids (<u>28a</u>)	38
3.2.4.1.1. Spektroskopische Befunde im gelösten und festen Zustand	38
3.2.4.1.2. Chemische Reaktivität im gelösten Zustand	50

	Seite
3.2.4.2. Thiocarbonyl-ylide in tautomeren Gleichgewichten	54
3.2.4.3. UV-Untersuchungen der Hydrolyse	64
3.2.5. Das N,N'-Dimethyl-2-imidazolidinthionium-S-2-nitro-9-fluorenylid: auch nur eine reaktive Zwischenstufe	67
4. Syntheseveruche mit anderen Systemen	68
4.1. Umsetzungen mit Monohalogencyclopentadienen	69
4.2. Umsetzung mit 1,2,3,4,5-Pentachlor-cyclopentadien	70
5. Diazo-cyclopentadien und Analoge als Reaktionspartner	71
5.1. Umsetzungen mit Diazo-cyclopentadien und 1-Diazo-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadien	71
5.2. Umsetzungen mit 4-Diazo-3,5-dimethylpyrazol	74
5.3. Umsetzungen mit 2-Diazo-4,5-dicyano-2H-imidazol	79
5.3.1. Thiocarbonyl-ylide eines diazaanalogen Cyclopentadienylsystems	79
5.3.2. Isolierbare Zwischenstufen dieser Reaktion und ihre spektroskopischen Befunde	100
6. Thiuronium-S-cyclopentadienylide	109
6.1. Ein Jodonium-ylid als Cyclopentadienyl-überträger	110
6.2. Die neuen Thiocarbonyl-ylide: betainartige Strukturen	113
7. Ausblick	126
8. Zusammenfassung	131

<u>Experimenteller Teil</u>	Seite
Allgemeine Bemerkungen	135
cis-S,S'-(4-Cyclopenten-1,3-ylen)bis(thiuronium-bromid) (<u>18a</u>)	137
cis-S,S'-(4-Cyclopenten-1,3-ylen)bis(2-imidazolidin-thioniumbromid) (<u>18e</u>)	138
cis-S,S'-(4-Cyclopenten-1,3-ylen)bis(N-methyl-2-imidazolidinthioniumbromid) (<u>18f</u>)	139
cis-2,2'-(4-Cyclopenten-1,3-ylen)bis(isothioharnstoff) (<u>19a</u>)	140
cis-S,S'-(4-Cyclopenten-1,3-ylen)bis(2-thioimidazolin) (<u>19e</u>)	141
cis-S,S'-(4-Cyclopenten-1,3-ylen)bis(1-methyl-2-thioimidazolin) (<u>19f</u>)	142
S-(9-Fluorenyl)thiuroniumbromid (<u>28a</u>)	143
N-Methyl-S-(9-fluorenyl)thiuroniumbromid (<u>28b</u>)	144
N,N'-Dimethyl-S-(9-fluorenyl)thiuroniumbromid (<u>28c</u>)	145
N,N,N',N'-Tetramethyl-S-(9-fluorenyl)thiuroniumbromid (<u>28d</u>)	146
S-(9-Fluorenyl)-N-methyl-2-imidazolidinthioniumbromid (<u>28f</u>)	147
2-(9-Fluorenyl)isothioharnstoff (<u>29a</u>)	148
2-(9-Fluorenyl)-3-methylisothioharnstoff (<u>29b</u>)	149
2-(9-Fluorenyl)-1,3-dimethylisothioharnstoff (<u>29c</u>)	150
2-(9-Fluorenylthio)-1-methylimidazolin (<u>29f</u>)	152
N,N,N',N'-Tetramethyl-S-(9-fluorenyl)thiuroniumnitrat (<u>30d</u>)	153
S-(9-Fluorenyl)-N,N'-dimethyl-2-imidazolidinthioniumnitrat (<u>30g</u>)	154

S-(9-Fluorenyl)-N,N'-dimethyl-2-benzimidazolidin- thioniumnitrat (<u>30h</u>)	155
9,9'-Bifluorenyliden (<u>32</u>)	157
Bis(9-fluorenyl)disulfid (<u>33a</u>)	158
Dispiro(fluoren-9,2'-thiiran-3',9''-fluoren) (<u>34</u>)	159
9-Methylthio-fluoren (<u>39</u>)	160
Kondensationsprodukt von <u>29a</u> und Acetylen- dicarbonsäuredimethylester <u>42</u> oder <u>43</u>	161
Bis(9-fluorenyl)sulfid (<u>44</u>)	162
N-Fluoren-9-ylidenanilin-N-oxid (<u>45</u>)	163
S-(2-Nitro-9-fluorenyl)-N,N'-dimethyl-2- imidazolidinthioniumtosylat (<u>47</u>)	164
2,2'-Dinitro-9,9'-bisfluorenyliden (<u>48</u>)	165
Thiuronium-S-azo-(4,5-dicyano-2-imidazolylid) (<u>60a</u>)	167
N-Methylthiuronium-S-azo-(4,5-dicyano-2- imidazolylid) (<u>60b</u>)	168
N,N'-Dimethylthiuronium-S-azo-(4,5-dicyano-2- imidazolylid) (<u>60c</u>)	168
N,N,N',N'-Tetramethylthiuronium-S-azo-(4,5-dicyano- 2-imidazolylid) (<u>60d</u>)	169
N-Methyl-2-imidazolidinthionium-S-azo-(4,5- dicyano-2-imidazolylid) (<u>60f</u>)	170
Thiuronium-S-4,5-dicyano-2-imidazolylid (<u>61a</u>)	171
N-Methylthiuronium-S-4,5-dicyano-2-imidazolylid (<u>61b</u>)	172
N,N'-Dimethylthiuronium-S-4,5-dicyano-2- imidazolylid (<u>61c</u>)	173
N,N,N',N'-Tetramethylthiuronium-S-4,5-dicyano-2- imidazolylid (<u>61d</u>)	174
2-Imidazolidinthionium-S-4,5-dicyano-2- imidazolylid (<u>61e</u>)	175

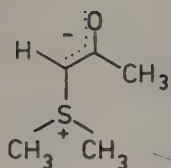
N-Methyl-2-imidazolidinthionium-S-4,5-dicyano-2-imidazolylid (<u>61f</u>)	176
N,N'-Dimethyl-2-imidazolidinthionium-S-4,5-dicyano-2-imidazolylid (<u>61g</u>)	177
N,N'-Dimethyl-2-benzimidazolidinthionium-S-4,5-dicyano-2-imidazolylid (<u>61h</u>)	178
2-Acetylamino-4,5-dicyanoimidazol (<u>62</u>)	179
Thiuronium-S-2,3,4-tricyanocyclopentadienylid-hydrat (<u>66 B a</u>)	180
N,N'-Dimethylthiuronium-S-2,3,5-tricyanocyclopentadienylid (<u>66 A c</u>)	181
N,N,N',N'-Tetramethylthiuronium-S-2,3,5-tricyanocyclopentadienylid (<u>66 A d</u>)	182
N-Methyl-2-imidazolidinthionium-S-2,3,5-tricyanocyclopentadienylid (<u>66 A f</u>)	183
N,N'-Dimethyl-2-imidazolidinthionium-S-2,3,5-tricyanocyclopentadienylid (<u>66 A g</u>)	184
N,N'-Dimethyl-2-benzimidazolidinthionium-S-2,3,5-tricyanocyclopentadienylid (<u>66 A h</u>)	185

Theoretischer Teil

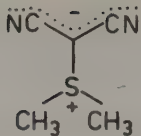
1. Einleitung

Die meisten Schwefel-ylide zeigen eine auffallende Übereinstimmung darin, daß in der durch die Ylid-Schreibweise wiedergegebenen mesomeren Grenzformel lediglich das Schwefelatom Träger der positiven Teilladung ist. Der negative Ladungsanteil dagegen läßt sich bekanntlich auf verschiedenartigste Weise stabilisieren. Möglichkeiten dazu bieten neben Acyl-, Nitril-, Nitro- oder Sulfongruppen, auch das 6π -Aromatensystem des Cyclopentadienylanions ¹⁾. Beispiele dafür stellen die Ylide 1 bis 5 (1 ²⁾, 2 ^{3,4)}, 3 ⁵⁾, 4 ⁶⁾, 5 ⁷⁾ und in gewisser Weise auch das S,S-Dimethylsulfonium-9-fluorenylid (6) ⁸⁾ dar. Alle diese Verbindungen lassen sich den sogenannten π -Sulfuranen ⁹⁾ zuordnen (drei σ -Bindungen und eine π -Bindung am Schwefelatom neben einem freien Elektronenpaar).

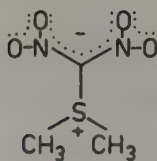
-
- 1) H. König, Fortschr. Chem. Forsch. 9, 487 (1968)
 - 2) A.J. Speziale, C.C. Tung, K.W. Ratts und A.N. Yao, J.Am.Chem.Soc. 87, 3460 (1965)
 - 3) W.J. Middleton, E.L. Buhle, J.C. McNally und M. Zanger, J.Org.Chem. 30, 2384 (1965)
 - 4) A. Hochrainer und F. Wessely, Monatsh.Chem. 97, 1 (1966)
 - 5) A. Hochrainer, Monatsh.Chem. 97, 823 (1966)
 - 6) J. Diekmann, J.Org.Chem. 30, 2272 (1965)
 - 7) H. Behringer und F. Scheidl, Tetrahedron Lett. 22, 1757 (1965)
 - 8) C.K. Ingold und J.A. Jessop, J.Chem.Soc. (London) XCV, 713 (1930)
 - 9) B.M. Trost, Fortschr.Chem.Forsch. 41, 2 (1973)



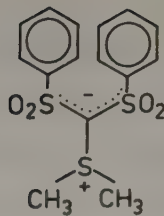
1



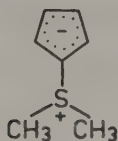
2



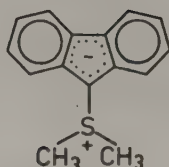
3



4

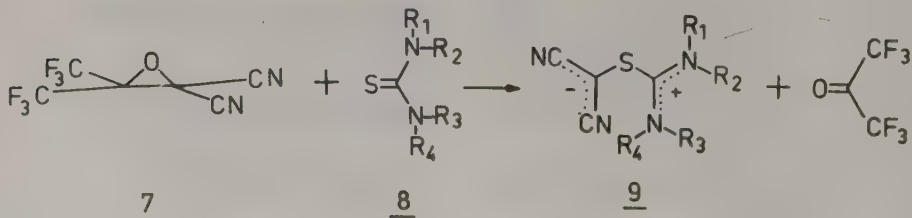


5



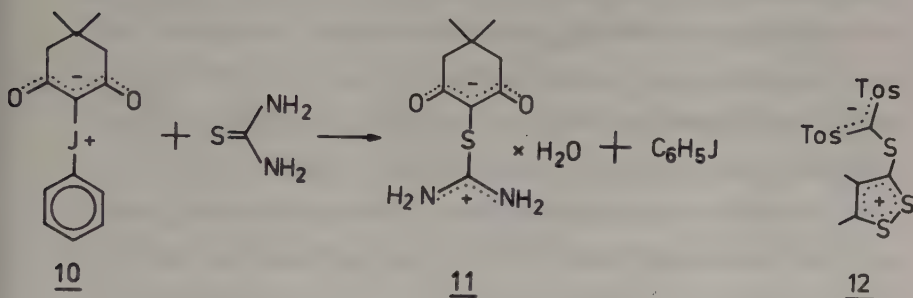
6

Andere Verhältnisse trifft man bei Verbindungen des Typs 9, 11 und 12 an. Erstere konnte 1966 W.J. Middleton ¹⁰⁾, ausgehend von 2,2-Dicyan-3,3-bis(trifluormethyl)oxiran (7) als Dicyanmethylengruppendonor und verschiedenen Thioharnstoffen 8 (a: $R_1=R_2=R_3=R_4=H$, b: $R_1=R_2=R_3=R_4=CH_3$, c: $R_1=R_4=H$, $R_2=R_3=CH_2$), darstellen.

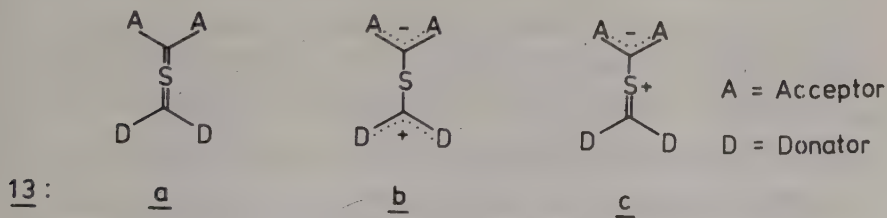


10) W.J. Middleton, J.Org.Chem. 31, 3731 (1966)

11 synthetisierten G.F. Koser und Shwn-Meei Yu ¹¹⁾ aus Thioharnstoff und Phenyljodonium-dimedonylid (10), während 12 als stabiles Reaktionsprodukt aus Trithionen und Bis(toluylsulfonyl)diazomethan von S. Tamagaki und S. Oae ¹²⁾ beschrieben wurde.



Allgemein formuliert hat man es bei 9, 11 und 12 mit Vertretern einer Substanzklasse der Struktur 13 zu tun.



Sie unterscheiden sich von den Yliden 1 bis 6 vor allem darin, daß noch andere Gruppierungen an der Delokalisierung der positiven Teilladung am Schwefel beteiligt sind, während bei 1 bis 6

11) G.F. Koser und Shwn-Meei Yu, J.Org.Chem. 41, 125 (1976)

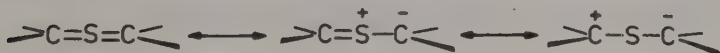
12) S. Tamagaki und S. Oae, Tetrahedron Lett. 12, 1159 (1972)

allenfalls Hyperkonjugationseffekte eine Rolle spielen könnten. Somit sollte diese neue Verbindungsklasse mit dem Schwefel als 'Grenzatom' zwischen beiden Teilladungen von einigem, auch theoretischem Interesse sein. Denn es geht nach wie vor um die Frage, inwiefern eine Stabilisierung von freien Elektronenpaaren beispielsweise in einem carbanionischen Zentrum die Beteiligung der 3d-Orbitale des Schwefels einschließt oder sogar notwendig macht. Außerdem schien uns interessant, weiter zur Klärung der Frage beizutragen, ob überhaupt echte 1,3-Dipole des Typs 13 stabil sind, Verbindungen also, bei denen die unmittelbar dem Schwefelatom benachbarten Zentren eine deutlich erhöhte bzw. verminderte Ladungsdichte aufweisen. Daß hier die Übergänge fließend sind, ist ohne Zweifel. Bei 9, 11 und 12 jedenfalls wird deutlich, daß vor allem der anionische Charakter des betreffenden Zentrums am Schwefelatom durch ausgesprochene Acceptorgruppen stark vermindert ist. Ihre Struktur wird sich in der Grenzformelschreibweise wohl am vernünftigsten durch 13b wiedergeben lassen. Verbindungen, die in diesem Sinne als echte 1,3-Dipole aufgefaßt werden können, wurden bisher nur als nicht isolierbare, reaktive Zwischenstufen postuliert, die unter Valenzisomerisierung zu Thiiranen abreagieren oder mit 1,3-Dipolarophilen unter Bildung von Cycloadditionsprodukten abzufangen sind ¹³⁻¹⁷).

-
- 13) R.M. Kellog, S. Wassenaar und J. Buter, Tetrahedron Lett. 54, 4689 (1970)
14) -, - und -, J.Org.Chem. 37, 4045 (1972)
15) J. Buter, P.W. Raynolds und R.M. Kellog, Tetrahedron Lett. 34, 2901 (1974)
16) R.M. Kellog, M. Noteboom und J. Kaiser, Tetrahedron 32, 1641 (1976)
17) A.G. Schultz und M.B. DeTar, J.Am.Chem.Soc. 98, 3564 (1976)

So schien uns ein weiterer reizvoller Aspekt auch darin zu liegen, nach Beispielen zwischen diesen Extremen zu suchen.

Verbindungen des Typs 13 lassen sich weder den σ -(vier σ -Bindungen am Schwefelatom neben einem freien Elektronen-paar) noch den π -Sulfuranen (s.S. 1, eigentliche S-Ylide) zuordnen, da sie die Kriterien hierfür nicht erfüllen. Lediglich die hypothetische Grenzformel 13a entspräche allgemein per definitionem einem Sulfuran (formale Erweiterung auf 10 Valenzelektronen). In Anlehnung an eine grundlegende Arbeit von R. Huisgen ¹⁸⁾ werden daher solche Verbindungen von den verschiedensten Autoren auch Thiocarbonyl-ylide genannt. Für diese Substanzklasse lassen sich folgende mesomere Grenzformeln anführen:

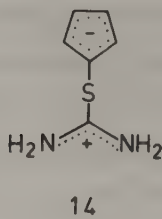


Man sollte sich aber darüber im Klaren sein, daß alle bisher bekannten stabilen Thiocarbonyl-ylide keine echten, sondern allenfalls partielle 1,3-Dipole sind. Wenn auch rein formal, so wäre eine korrektere Bezeichnung für die zu 13 analogen Strukturen einfach der Ausdruck Betaine.

In den bisher bekannten Thiocarbonyl-yliden wird die negative Partialladung durch verschiedenste Acceptorgruppierungen stabilisiert. Dazu sollte grundsätzlich auch ein aromatisches

18) R. Huisgen, Angew.Chem. 75, 604 (1963)

Cyclopentadienylanion in der Lage sein. Da Verbindungen mit derartiger Teilstruktur noch nicht beschrieben sind, war auch unter obigen Gesichtspunkten die Synthese von Systemen mit dem Thiuronium-S-cyclopentadienylid (14) oder analogen Derivaten Ziel der vorliegenden Arbeit.



2. Umsetzungen mit cis-3,5-Dibromcyclopenten

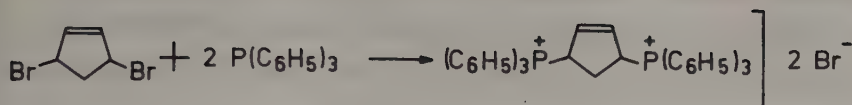
2.1. Synthese der Thiuroniumsalze

F. Ramirez und St. Levy ¹⁹⁾ gelang es, aus cis-3,5-Dibromcyclopenten und Triphenylphosphin über das Phosponiumsalz 15 mit Natronlauge das Ylid 16 darzustellen.

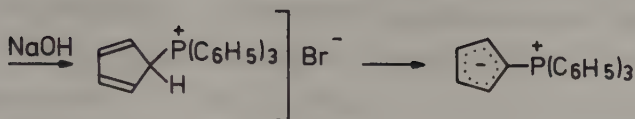
Einen analogen Syntheseweg für das Dimethylsulfonium-cyclopentadienylid (5) benutzten H. Behringer und F. Scheidl ⁷⁾ bzw. eine japanische Arbeitsgruppe ²⁰⁾. Damit sollte prinzipiell die Möglichkeit gegeben sein, Thiocarbonyl-ylide der Struktur 14 auf entsprechendem Wege zu synthetisieren.

19) F. Ramirez und St. Levy, J.Chem.Soc. 79, 67 (1957)

20) Z. Yoshida, S. Yoneda und H. Hazama,
J.Org.Chem. 37, 1364 (1972)



15

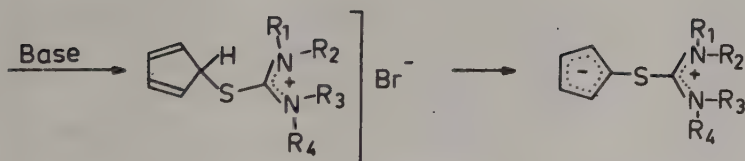


16



17

18



14

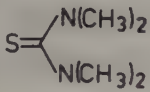
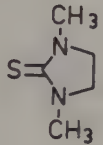
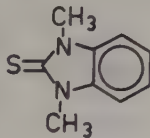
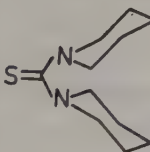
Die erste Stufe, um zur gewünschten Verbindungsklasse zu gelangen, war die Darstellung der Thiuroniumsalze 18. Um bei der anschließenden Deprotonierung die Bildung eines Isothioharnstoffes zu vermeiden, setzten wir an den Stickstoffen

durchalkylierte Thioharnstoffe ein. Als Basen waren außerdem Hydroxylionen auszuschließen, da diese bekanntlich Thiuroniumsalze in Mercaptane überführen. Somit mußte ein wasserfreies Reaktionsmedium gewählt werden.

Daher ließen wir zunächst in verschiedenen Lösungsmitteln auf frisch hergestelltes cis-3,5-Dibromcyclopenten ²¹⁾ die Thioharnstoffe 17d, g, h und i einwirken. Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Offensichtlich verliefen die Polymerisation des cis-3,5-Dibromcyclopentens bzw. andere unerwünschte Folgereaktionen schneller als die Thiuroniumsalzbildung. Die ¹H-NMR-Spektren der Produkte mit 17d (Reaktionsbedingung c)) und 17i (Reaktionsbedingung b)) deuteten darauf hin, daß teilweise wohl die beabsichtigte Umsetzung erfolgt war; jedoch konnte ich keine definierten Verbindungen isolieren.

21) Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Auflage, Band V/4, S. 83, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960

eingesetzter Thioharnstoff	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
22)  <u>17d</u>	a) $C_2H_5OH/20^\circ / 3h$ b) $C_2H_5OH/Rückfluß/3h$ c) C_2H_5OH , trocken, $20^\circ / 3 d/N_2$	braunschwarze Schmiere
23)  <u>17g</u>	a) Aceton, CH_3OH $(30/4)/20^\circ/12h$ b) $C_2H_5OH/Rückfluß/3h$ c) C_2H_5OH , trocken/ $AgNO_3/20^\circ/24h/N_2$	braunschwarze Schmiere
24)  <u>17h</u>	a) C_2H_5OH , trocken/ $AgOH_3/20^\circ/24h/N_2$	braune Schmiere
22)  <u>17i</u>	a) $C_2H_5OH/20^\circ/24h$ b) C_2H_5OH , trocken/ $20^\circ/3d/N_2$ c) Benzol/Rückfluß/4h d) $CCl_4/Rückfluß/14h$	braune Schmiere, bzw. braunrotes Öl

Tab.: 1

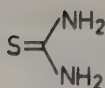
22) z.B.: O. Billeter, Chem.Ber. 43, 1857 (1910)

23) L. Maier, Helv.Chim.Acta 53, 1420 (1970)

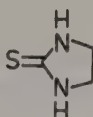
24) K. Futaki, J.Pharm.Soc. Japan 74, 1365 (1954)

Die Ergebnisse der bisher durchgeführten Versuche ließen so die Frage aufkommen, wie es grundsätzlich um die Reaktivität von Thioharnstoffen gegenüber cis-3,5-Dibromcyclopenten bestellt sei und wie die Derivate der Thioharnstoffe reagierten, die zumindest ein stickstoffständiges Proton enthielten.

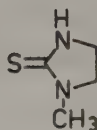
Neben dem einfachsten Vertreter, dem Thioharnstoff selber, setzten wir folgende Abkömmlinge ein, in denen die Protonen bis auf eines substituiert waren:



17a

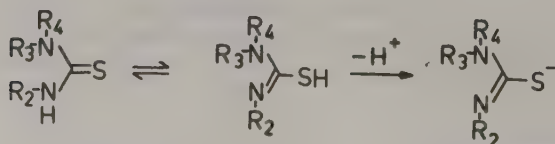


17e



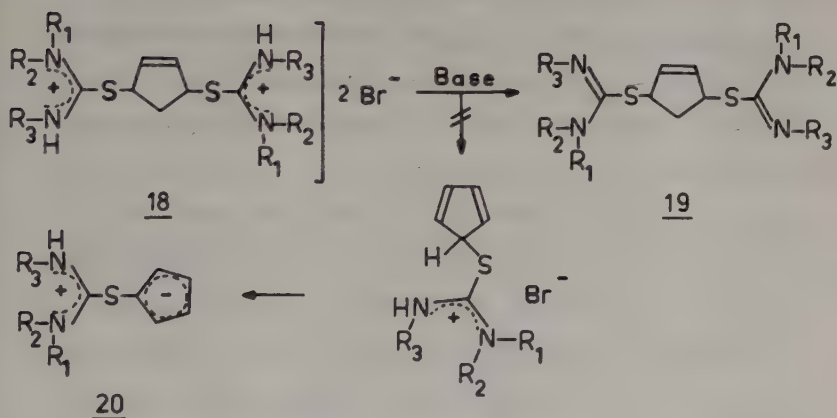
17f ²⁵⁾

Tatsächlich gelang ohne Schwierigkeiten die Synthese der entsprechenden Thiuroniumsalze 18a ($R_1=R_2=R_3=R_4=H$), 18e ($R_1=R_4=H$, $R_2=R_3=CH_2$) und 18f ($R_1=H$, $R_2=R_3=CH_2$, $R_4=CH_3$). Das Vorhandensein von zumindest einem Wasserstoffatom am Stickstoff kann als Hinweis dafür gedeutet werden, daß ein Anion als nucleophiles Agens (S_N2) wirksam ist.



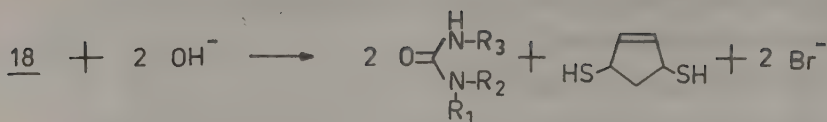
25) A.F. McKay und M.E. Kreling, J.Org.Chem. 22, 1581 (1957)

Je nach dem, welche der methylen- oder stickstoffständigen Protonen nun acider waren, so sollten unter Baseneinfluß letztlich die Ylide 20 oder die Isothioharnstoffe 19 entstehen, wobei sich ergab, daß das letztere der Fall war. Die Synthese von 19a ($R_1=R_2=R_3=H$), 19b ($R_1=H$, $R_2=R_3=CH_2$) und 19f ($R_1=CH_3$, $R_2=R_3=CH_2$) verlief so relativ problemlos.



Unter den angewendeten Reaktionsbedingungen ($H_2O/\text{Äthanol}$) stellte die Mercaptanbildung natürlich eine Ausweichmöglichkeit dar, obwohl man erwarten sollte, daß sie langsamer verläuft als die Deprotonierung. Jedoch läßt sie sich in geeigneten wasserfreien Lösungsmitteln und bei entsprechend vorsichtigem Basenzusatz sicherlich weitgehend unterdrücken. In der vorliegenden Arbeit war dieser Nebenweg nicht von Bedeutung, da Ausbeutefragen keineswegs im Vordergrund standen.

schematisch:



Die geringe Löslichkeit der Isothioharnstoffe 19 in den gebräuchlichen Lösungsmitteln verhinderte ihre direkte Messung im ^1H -NMR-Spektrum. In Trifluoressigsäure ließen sie sich wieder in die Thiuroniumsalze überführen und als solche identifizieren.

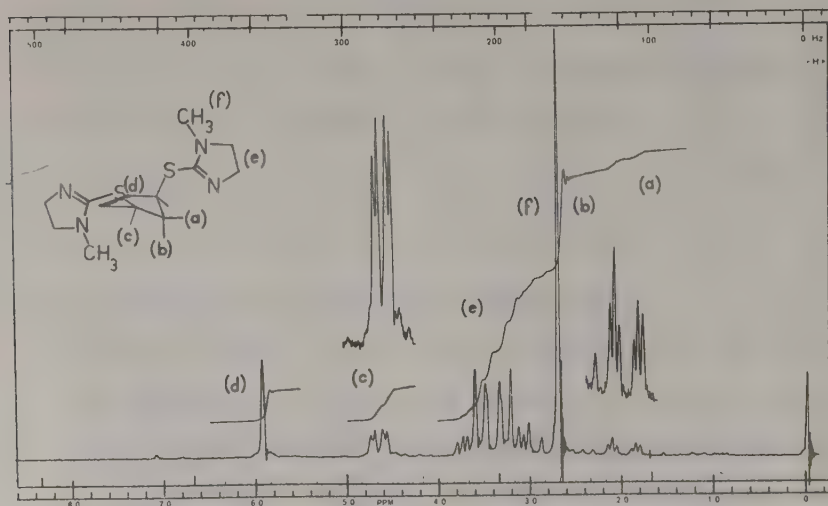


Abb. 1 : ^1H -NMR-Spektrum (CCl_4) von 19f

2.2. Konformationsbetrachtungen



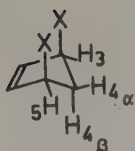
21



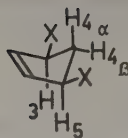
22

Ob nun wirklich cis- oder trans-Derivate bei den bisher durchgeführten Umsetzungen erhalten worden waren, konnte sofort durch das ^1H -NMR-Spektrum entschieden werden. Das Vorhandensein einer C_2 -Achse beim trans-Produkt 21 läßt für die nicht-olefinischen Protonen ein $\text{AA}'\text{MM}'$ -System (Triplett, Triplett) erwarten, während die σ -Ebene in 22 (cis) den Spektrentyp ABMM' zur Folge hat (2 Triplets, 2 Triplets, 2 Dubletts). Bei den untersuchten Verbindungen handelt es sich durchweg um die erwarteten cis-Stereoisomeren. Die Kopplungskonstanten der vicinalen trans- ($J_{\text{H}_{4\alpha}, \text{H}_{3,5}}$) und cis-Protonen ($J_{\text{H}_{4\beta}, \text{H}_{3,5}}$) sollten es unter Zuhilfenahme der Karplus-Beziehung ²⁶⁾ ermöglichen, zwischen den beiden extremen Konformeren 22a (quasi-axial) und 22b (quasi-äquatorial) zu unterscheiden ²⁷⁻³⁰⁾.

-
- 26) H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, S. 52, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1965
- 27) F.G. Cocu, G. Wolczunowicz, J. Bors und Th. Posternak, *Helv.Chim.Acta* 53, 739 (1970)
- 28) G.E. Heasley et al., *J.Org.Chem.* 38, 4111 (1973)
- 29) H.J. Jakobsen, *Tetrahedron Lett.* 21, 1991 (1967)
- 30) H.U. Gleim, Inaugural-Diss. S. 9, Marburg/Lahn (1973)



22 a



22 b

Eine quasi-axiale Anordnung der Substituenten X (22a) führt bekanntlich im ABMM'-Teil des Systems mit einem Diederwinkel ($H_{4\alpha}-C-C-H_{3,5}$) von etwa 100° zu einer Kopplungskonstanten $J_{H_{4\alpha}, H_{3,5}}$ der Größenordnung von 0 Hz. Die quasi-äquatoriale Position (22b) (Diederwinkel $H_{4\alpha}-C-C-H_{3,5}$ von etwa 140°) ließ dagegen eine Kopplungskonstante $J_{H_{4\alpha}, H_{3,5}}$ von 5,3 Hz erwarten. Die cis-Kopplungskonstante $J_{H_{4\beta}, H_{3,5}}$ konnte dagegen weniger der Zuordnung dienen, da beide extremen Konformationen den etwa gleichen Diederwinkel $H_{4\beta}-C-C-H_{3,5}$ von ungefähr 20° aufweisen. Aus den gemessenen Kopplungskonstanten wurden über die Karplus-Gleichung die zugehörigen Diederwinkel errechnet und in Tabelle 2 gegenübergestellt.

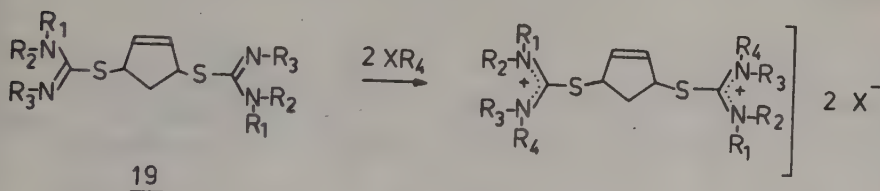
Verbindung	$J_{H_{4\alpha}, H_{3,5}} / \text{Hz}$	Diederwinkel $H_{4\alpha}-C-C-H_{3,5}$	$J_{H_{4\beta}, H_{3,5}} / \text{Hz}$	Diederwinkel $H_{4\beta}-C-C-H_{3,5}$
<u>18a</u>	ca. 2	ca. 119°	ca. 8	ca. 9°
<u>18e</u>	ca. 2,5	ca. 123°	ca. 7	ca. 22°
<u>18f</u>	ca. 1,8	ca. 118°	ca. 8	ca. 9°
<u>19f</u>	ca. 3,5	ca. 127°	ca. 7,6	ca. 16°

Tab.: 2

Diese ermittelten Werte deuten ganz daraufhin, daß sich das Cyclopentengrundgerüst in einer annähernd planaren Anordnung befindet ²⁸⁾. Leider ließen sich die long-range-Kopplungskonstanten zur näheren Identifizierung nicht heranziehen, da die Auflösung der Signale in DMSO-d₆ relativ schlecht war und geeignetere Lösungsmittel nicht gefunden wurden.

2.3. Alkylierungsversuche

Eine weitere Möglichkeit, die gesuchten tetraalkylierten Thiuroniumsalze zu erhalten, schien sich uns in der Alkylierung der Isothioharnstoffe zu bieten.



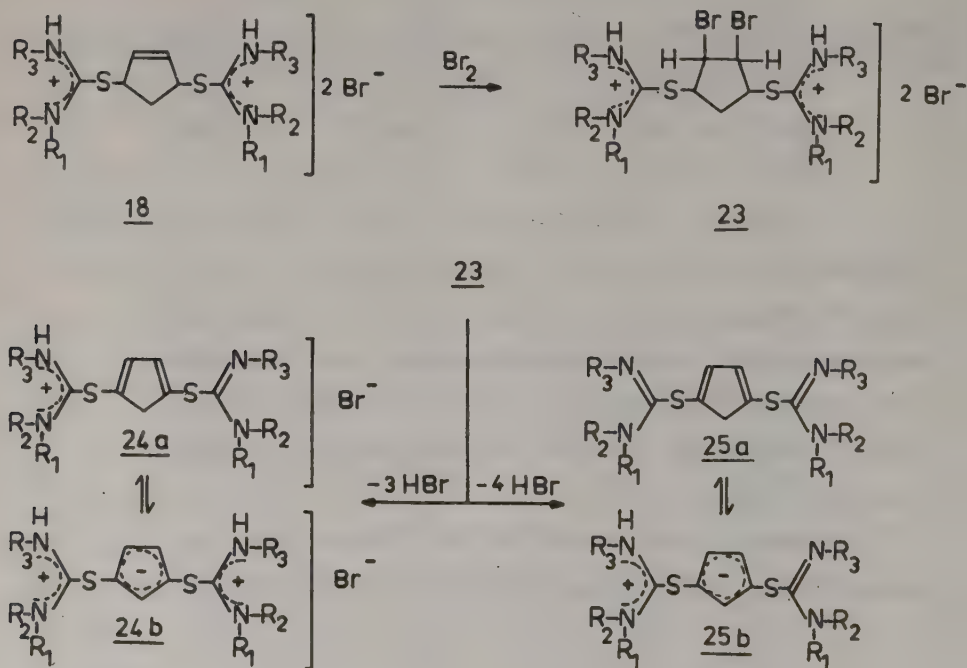
Versuchsweise setzten wir die Verbindung 19e ein. Jedoch verliefen die Umsetzungen erfolglos, weder mit Fluorsulfonsäuremethylester unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (ohne Lösungsmittel, CH₃NO₂, CH₂Cl₂) noch mit Dimethylsulfat (in trockenem Methanol) war die gewünschte Alkylierung zu erreichen.

Interessanterweise konnten wir dem ¹H-NMR-Spektrum entnehmen, daß die Alkylierungsprodukte des "magic methyl" keine

olefinischen Protonen mehr enthielten. Der Frage, welche der möglichen Reaktionen dies bewirkt haben könnte, sind wir in diesem Rahmen nicht näher nachgegangen.

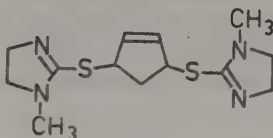
2.4. Bromierungsversuche

Da keine tetraalkylierten Thiuroniumsalze zur Verfügung standen, mußten wir nach einem anderen Weg suchen, doch noch zum Ziel zu gelangen. Durch die Bromierung der Salze des Typs 18 sollten die Derivate 23 zugänglich sein. Eine Abspaltung von HBr und anschließende Tautomerisierung könnte dann über 24a oder 25a zu Verbindungen des Typs 24b bzw. 25b führen.



Hierbei war zu erwarten, daß nach der Dehydrobromierung zum Cyclopentadiensystem die noch vorhandenen Thiuronium-gruppierungen die Acidität der Methylenprotonen steigern und so den letzten Schritt erleichtern würden. Zunächst wollten wir die Bromierungsbedingungen testen.

Jedoch sämtliche Versuche mit 18e (bzw. 19e in Eisessig, wobei die analoge Verbindung als Acetat vorlag) führten zu keinem Ergebnis, so daß wir noch 19f einsetzten.



19 f

Tatsächlich fielen auch unter variierten Reaktionsbedingungen (CHCl_3 , 0°C ; CHCl_3 , -80°C ; CCl_4 , -15°C) gelblich gefärbte Substanzen aus, aus deren ^1H -NMR-Spektrum wir entnehmen konnten, daß keine olefinischen Protonen mehr vorhanden waren. Jedoch zeigte die Elementaranalyse, daß diese Verbindungen in ihrer Zusammensetzung nicht einheitlich waren und mindestens vier Atome Brom pro Molekül enthielten. Bei Umkristallisationsversuchen in Methanol ließ sich in einem Fall sogar wieder das Thiuroniumsalz 18f isolieren.

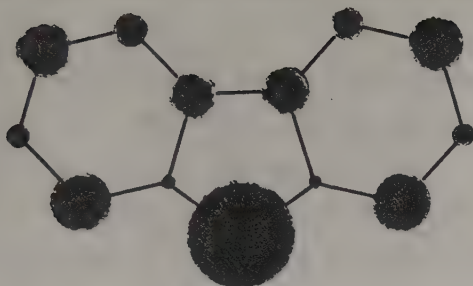
Leider machte mir im Verlauf der Arbeit mit diesen Substanzen eine Allergie gegen Brom weitere Umsetzungen auf dem Gebiet unmöglich. In diesem Anfangsstadium der Versuchsreihe

kann man daher auch keine Prognosen über den tatsächlichen Ablauf der nachfolgenden Reaktionsschritte wagen. Es ist also durchaus möglich, daß dieser Weg zum Ziel führt.

3. Thiocarbonyl-ylide des Fluorens

Da bisher alle Versuche, zu einem Derivat des Thiuronium-S-cyclopentadienylids (14) zu gelangen, scheiterten, sahen wir in der Verwendung von Fluorenabkömmlingen eine weitere Möglichkeit. Diese zeigen ja gewisse Ähnlichkeiten mit Cyclopentadienen. Ein entscheidender Unterschied besteht jedoch darin, daß im Fluorenylanion die negative Ladung vormehmlich am C-9-Atom des Kohlenstoffgerüsts lokalisiert ist, dem C-Atom also, welches dem Schwefel im Thiocarbonyl-ylid als Träger der negativen Teilladung unmittelbar benachbart sein würde. Dies soll am Beispiel des relativ einfachen HMO-Modells veranschaulicht werden. Stellt man das oberste besetzte π -Molekülorbital des Fluorenylanions nach üblichen Methoden dar, so läßt sich der oben geschilderte Sachverhalt leicht erkennen. (Die Kreise mit den Radien der entsprechenden Hückel-Koeffizienten ³¹⁾ geben einen Überblick über die Elektronendichteverteilung des betreffenden MO's.)

31) E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Band III, 1. Auflage, S. 162, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968

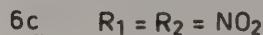
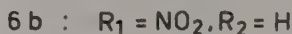
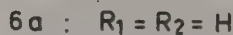
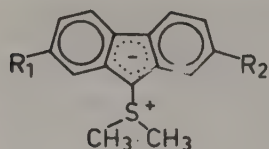


Auch wenn dies hier verwendete einfache Modell beispielsweise einer Störung durch das Heteroatom Schwefel am C-9-Atom nicht Rechnung trägt, sollte die grundsätzliche Ladungsverteilung ähnlicher Natur sein. Dies möchte ich noch durch folgende Überlegungen verdeutlichen. Die HMO-Rechnungen setzen eine C_{2v} -Symmetrie voraus. Nach vorliegender Geometrie bedeutet das völlige Planarität oder anders formuliert optimale konjugative Wechselwirkung. Bisher untersuchte Fluorenylanionensysteme scheinen jedoch nicht planar zu sein ³²⁾. Das C-9-Atom muß zweifellos einen gewissen sp^3 -Charakter besitzen. Setzt man zunächst einmal voraus, daß es sich bei den von uns untersuchten Strukturen nicht um Ausnahmen handelt (durch spezifische C-9-S-Bindungsverhältnisse könnte durchaus vorstellbar eine Einebnung erfolgen), so sollte jener sp^3 -Charakter die Elektronendichte am C-9-Zentrum eher noch erhöhen als erniedrigen. Inwiefern nun das S-Atom solche Verhältnisse "verkräften" würde bzw. durch Ausbildung entsprechender

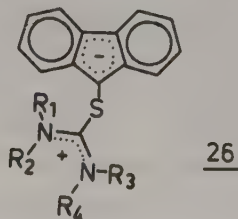
32) J.A. Dixon, P.A. Gwinner und D.C. Lini,
J.Am.Chem.Soc. 87, 1379 (1968)

Valenzen kompensieren kann, schien uns einer experimentellen Überprüfung wert.

Daß das 14 π -Aromatensystem des Fluorenylanions ähnlich wie ein Cyclopentadienylsystem in der Lage ist, eine negative Teilladung zu stabilisieren, konnten bereits C.K. Ingold und J.A. Jessop ⁸⁾ zeigen. So gelang ihnen ausgehend von 9-Bromfluoren, Dimethylsulfid und Kalilauge die Darstellung des S,S-Dimethylsulfonium-fluorenylids (6a).



Während sich 6a im Laufe weniger Stunden zersetzt, führen Nitrogruppen in Position 2 bzw. 2 und 7 (Verbindungen 6b und 6c) zu Substanzen einer hohen Stabilität ³³⁾. Diese Tatsachen bestärkten unser Bemühen, nach Synthesemöglichkeiten für Derivate des Thiuronium-S-fluorenylids (26) zu suchen.

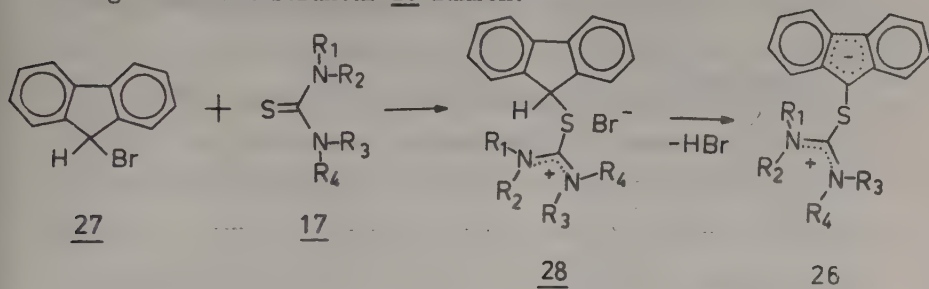


26

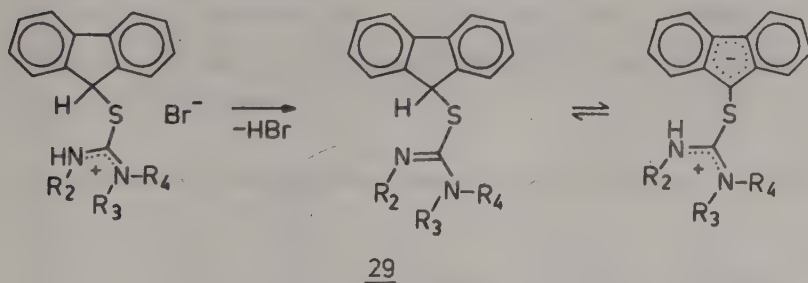
33) E.D. Hughes und K.I. Kuriyan, J.Chem.Soc. (London) 382, 1609 (1935)

3.1. Darstellung von S-(9-Fluorenyl)thiuroniumsalzen

Einen gangbaren Weg sahen wir in der Umsetzung von 9-Bromfluoren (27) mit den Thioharnstoffen 17, wobei nach nucleophiler Substitution des Broms die Thiuroniumsalze 28 entstehen sollten. Die anschließende Deprotonierung sollte dann zumindest bei Abwesenheit N-ständiger Protonen unmittelbar zur gewünschten Struktur 26 führen.



Andernfalls bestand die Möglichkeit der Bildung entsprechender Isothioharnstoffderivate 29 oder aber die eines tautomeren Gleichgewichtes zwischen beiden Systemen, falls die Basizität der Iminostruktur dies erlaubte.



Im Hinblick auf die Erfahrungen um die Reaktivität von Thioharnstoffen gegenüber cis-3,5-Dibromcyclopenten setzten wir daher zunächst nur solche ein, die zumindest ein stick-

stoffständiges Proton trugen. Wie zu erwarten, verlief die Bildung der Thiuronium-bromide problemlos. In nachfolgender Tabelle 3 sind die Ergebnisse und nähere Reaktionsbedingungen zusammengefaßt.

Verbindung	Reaktionsbedingungen	Ausbeute in % d.Th.
<u>28a</u> $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{-S}-\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{Br}^-$	Äthanol, 2 h, Rückfluß	79
<u>28b</u> $\text{-S}-\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N-CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{Br}^-$	Acetonitril, 2 h, Rückfluß	91
<u>28c</u> $\text{-S}-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{N-CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \text{Br}^-$	Chloroform, 12 h, 20° C	98
<u>28f</u> $\text{-S}-\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{N-CH}_3 \end{array} \text{Br}^-$	Äthanol, 2 h, Rückfluß	59

Tab.: 3

Unter den gleichen Bedingungen (Äthanol, 2 h, Rückfluß) reagierte N,N,N',N'-Tetramethylthioharnstoff erstaunlicherweise genauso problemlos zum entsprechenden Thiuroniumbromid 28d ($R_1=R_2=R_3=R_4=CH_3$). Dadurch ermutigt, erhofften wir analoge Ergebnisse bei der Verwendung von 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinthion (17g) und 1,3-Dimethyl-2-benzimidazolidinthion (17h) zu erzielen. Trotz Variation der Lösungsmittel (17g: Äthanol, THF, Aceton, Äther; jeweils unter Rückfluß / 17h: Äthanol, Nitromethan, Äther; jeweils unter Rückfluß) und der Reaktionsdauer (2-48h) verliefen hier die Umsetzungen entweder gar nicht oder nur teilweise, so daß ich nur Ausgangsverbindungen oder mit diesen stark verunreinigte Thiuroniumsalze isolieren konnte.

Bemerkenswert scheint in diesem Zusammenhang folgendes Ergebnis zu sein: die relativ gute, bzw. teilweise Löslichkeit von 9-Bromfluoren und 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinthion in Äther sollte es grundsätzlich ermöglichen, das Salz 28g ($R_1=R_4=CH_3$, $R_2+R_3=C_2H_4$) durch Auswaschen der Ausgangsverbindungen rein darzustellen. Das Ergebnis einer dreitägigen Extraktion mit Äther in einer Soxhlet'schen Apparatur zeigt folgendes 1H -NMR-Spektrum:

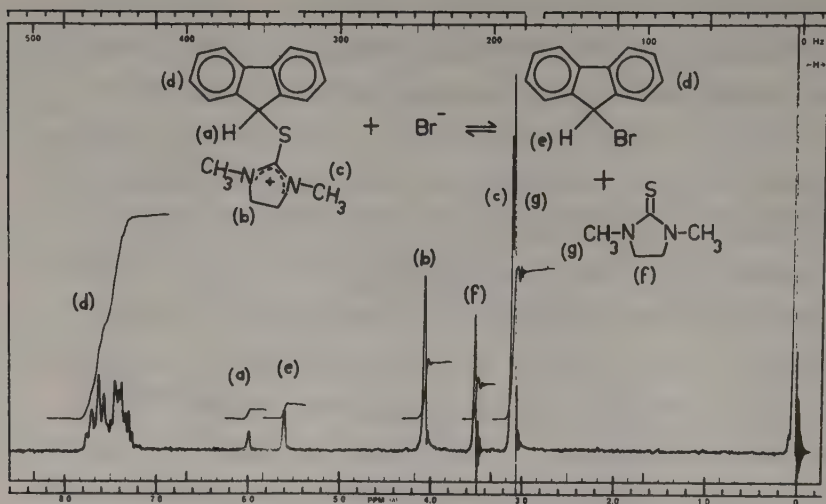
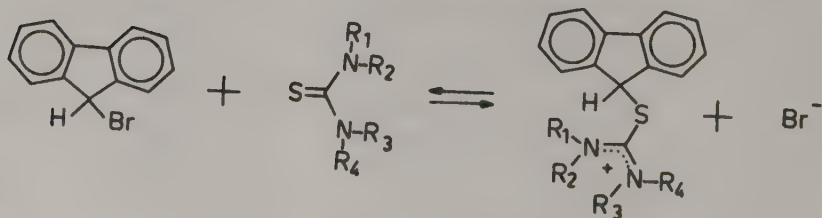


Abb. 2 : $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_3Cl) des Gleichgewichtes zwischen 28g, 17g und 27

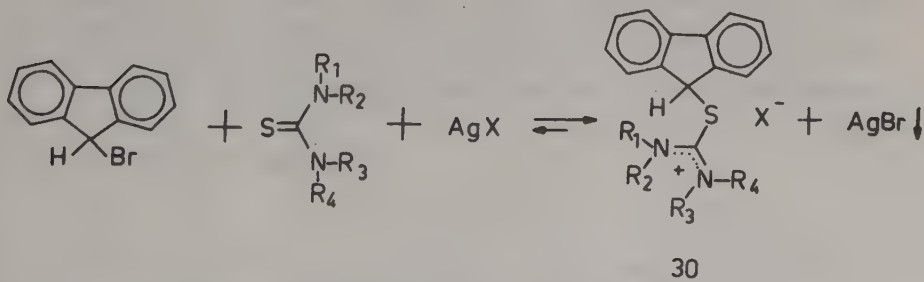
Obwohl aus dem Ätherextrakt 9-Bromfluoren und 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinethion isoliert werden konnten, hatte sich an den relativen Intensitäten der Signale nichts geändert. Dies deutet ganz darauf hin, daß es sich bei diesen nucleophilen Substitutionen um echte Gleichgewichtsreaktionen handelt.



Bei 17g und 17h lag dieses Gleichgewicht je nach Lösungsmittel geringfügig mehr auf der einen oder anderen Seite, während beim N,N,N',N'-Tetramethylthioharnstoff die Reaktion praktisch quantitativ ablief. Die Nucleophilie, die bekanntlich eine Funktion der Basizität und Polarisierbarkeit darstellt ³⁴⁾ (beim unsubstituierten Thioharnstoff erklärt die hohe Polarisierbarkeit die große Nucleophilie), ist offensichtlich beim Bromidion und den Thioharnstoffderivaten in den ersten beiden Fällen von vergleichbarer Stärke.

3.1.1. Gleichgewichtsverschiebung mit Silbersalzen

Um die Thiuroniumsalze rein darzustellen, mußten wir einen Weg finden, obiges Gleichgewicht völlig auf die rechte Seite zu verschieben. Eine Möglichkeit dazu sahen wir in der Verwendung von Silbersalzen, da die geringe Löslichkeit von Silberbromid in fast allen Lösungsmitteln wahrscheinlich eine Ausfällung und dadurch einen quantitativen Ablauf bewirken würde.

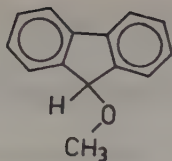


34) J.O. Edwards und R.G. Pearson, J.Am.Chem.Soc. 84, 16 (1962)

Als erstes Silbersalz setzten wir das Nitrat ($X^- = NO_3^-$) in methanolischer Lösung ein.

Versetzt man eine solche Lösung mit 9-Bromfluoren, so kann man sofort die Bildung des gelben Bromids verfolgen. Diese hohe Reaktionsgeschwindigkeit des Broms mit den Silberionen läßt im ersten Moment einen S_N1 -Mechanismus vermuten ³⁵⁾. Dies setzt aber die Bildung eines energiereichen, typisch nicht-aromatischen Carbeniumions voraus (Fluorenylkation mit 12 π -Elektronen). Wahrscheinlicher ist primär eine Koordinierung zwischen dem Silberkation und dem Bromatom im Fluoren, wobei ein Bromoniumkomplex entsteht. Jetzt mußte die Nucleophilie der vorhandenen Reaktionspartner den weiteren Ablauf entscheidend beeinflussen, wobei zu erwarten war, daß die des gleichzeitig vorhandenen Thioharnstoffes größer sein würde als die des Nitrations. Dementsprechend waren die Ausbeuten an den Thiuroniumnitraten 30d ($R_1=R_2=R_3=R_4=CH_3$) und 30g ($R_1=R_4=CH_3$, $R_2+R_3=C_2H_4$) gut, während 30h ($R_1=R_4=CH_3$, $R_2+R_3=C_6H_4$) stets in hohem Maße mit einer in Benzol gut löslichen und deshalb leicht abtrennbaren Substanz verunreinigt war. Die 1H -NMR-Signale ließen vermuten, daß es sich um den Äther 31 handeln könnte, dessen Entstehung leicht eine Konkurrenzreaktion mit dem Lösungsmittel verständlich machen würde.

35) J. Hine, Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie, 2. Auflage, S. 168, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1966



31

Einer näheren Charakterisierung dieser Verbindung bin ich nicht nachgegangen, da sie als leicht zu entfernendes Nebenprodukt in diesem Zusammenhang keine Rolle spielte. 1,3-Dimethyl-2-benzimidazolidinthion (17h) wies demnach deutlich die geringste Reaktivität auf. Dieses Verhalten läßt sich teilweise dadurch verstehen, daß grundsätzlich bei vorliegender ebener Geometrie eine Wechselwirkung zwischen π -Orbitalen des Schwefels über die Stickstoffatome mit dem annellierten Benzolring möglich sein sollte.

In einem weniger nucleophilen Lösungsmittel, wie beispielsweise Acetonitril (frisch destilliert, da das handelsübliche Produkt mit Basen verunreinigt ist), konnte sofort die Ausbeute verbessert werden (ca. 70 % d.Th.). In diesem Zusammenhang möchte ich erwähnen, daß sie sich sicherlich bei der Verwendung von Silbertosylat in Acetonitril noch mehr steigern läßt (s.S. 67). Dieses Salz wurde aber erst später bei anderen Reaktionen eingesetzt.

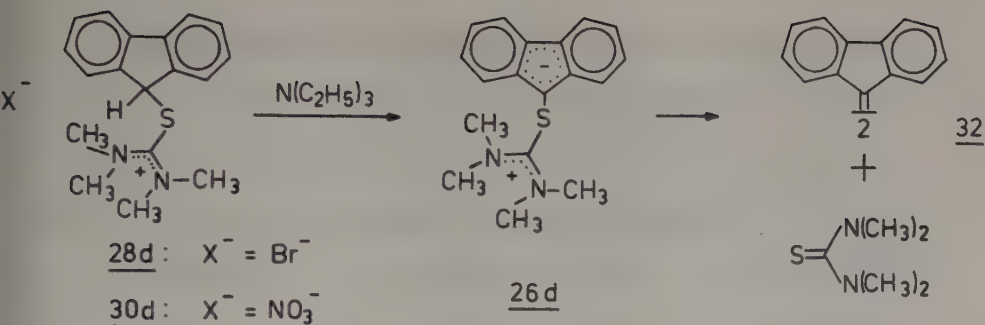
3.2. Die Thiocarbonyl-ylide: reaktive Zwischenstufen

3.2.1. Das N,N,N',N'-Tetramethylthiuronium-S-9-fluorenylid

Setzt man einer Lösung der Thiuroniumsalze 28d oder 30d in wasserfreiem Methylenchlorid frischdestilliertes Triäthylamin zu, so tritt sofort eine tiefrote Verfärbung ein. Nach einigen Sekunden beginnt eine deutliche Aufhellung, bis sich der hellrote Farbton nicht mehr verändert.

Das ^1H -NMR-Spektrum (CD_3CN) zeigt deutlich das Fehlen des methinständigen Protons, während das Singulett der N-CH_3 -Gruppen von 3,32 ppm im Thiuroniumsalz nach höherem Felde zu 3,00 ppm verschoben ist. Im Aromatenbereich hat sich das in zwei Signalgruppen aufgespaltene Multiplett (die Protonen in Position 1 und 8 erscheinen bei tieferem Felde als die übrigen H-Atome im Fluorengerüst) von 7,36 - 8,06 ppm auf 6,85 - 8,40 ppm erweitert. Bei der Aufarbeitung des Ansatzes konnte ich neben N,N,N',N'-Tetramethylthioharnstoff eine rote kristalline Verbindung isolieren, deren Elementaranalyse und spektroskopische Charakterisierung (NMR, IR, MS) keinen Zweifel aufkommen ließen, daß es sich um das schon länger bekannte 9,9'-Bifluorenylid (32) ³⁶⁾ handelte. Im folgenden Reaktionsschema sind die Ergebnisse noch einmal zusammengefaßt:

36) C. Graebe, Chem.Ber. 25, 3146 (1892)



Das gleiche Resultat erhielten erst vor wenigen Wochen A.J. Arduengo und E.M. Burgess ³⁷⁾, die diese Umsetzung z.B. auch in THF bei Temperaturen zwischen -78°C und 30°C durchführten.

Da im Reagenzglas bei niedrigeren Temperaturen schon eine deutliche Stabilisierung der dunkelroten Verfärbung erzielt werden konnte, schien ein Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektrum eine erfolversprechende Methode zu sein, 26d direkt nachzuweisen. Daher wurde die Deprotonierung bei -35°C in CD_3CN vorgenommen.

37) A.J. Arduengo und E.M. Burgess,
J.Am.Chem.Soc. 98, 5020 (1976)

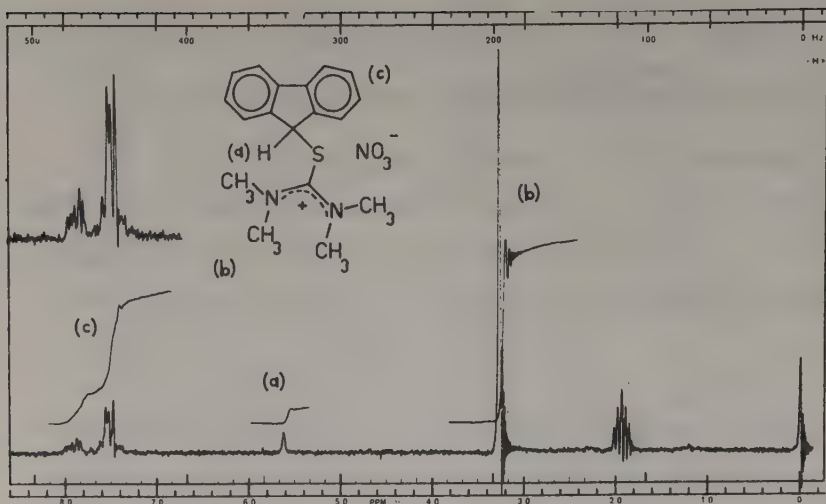


Abb. 3a : ^1H -NMR-Spektrum (CD_3CN) von 30d

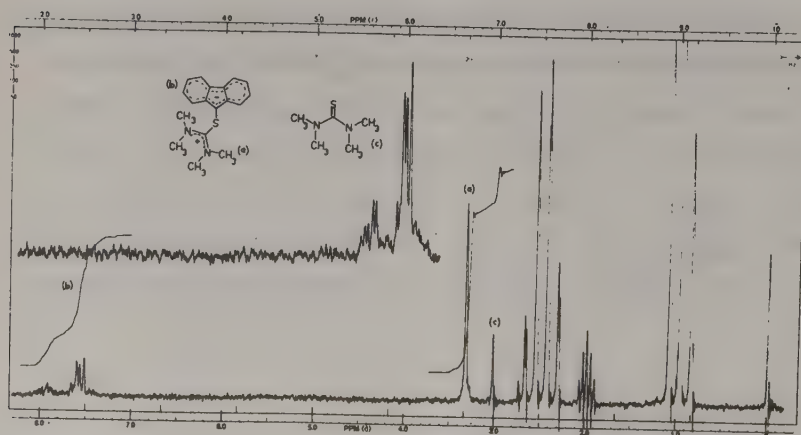
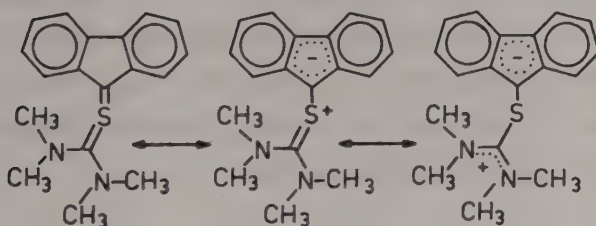


Abb. 3b : ^1H -NMR-Spektrum (CD_3CN , -35°C) von 26d

Im ^1H -NMR-Spektrum von 26d ist zu erkennen, daß das methinständige Proton (ehemals bei 5,62 ppm) verschwunden ist, während sich die Lage der N-CH₃-Resonanzen praktisch nicht verändert hat (3,32 ppm). Daneben bei 3,00 ppm sieht man das vom N,N,N',N'-Tetramethylthioharnstoff stammende Singulett, einem der Zerfallsprodukte des Thiocarbonyl-ylides. Aus der Lage der Resonanzsignale läßt sich folgern, daß die mesomere Grenzformel mit dem größeren Betaincharakter den Grundzustand besser beschreibt. Natürlich kann nicht ausgeschlossen werden, daß das Fehlen des methinständigen Protons die Folge eines raschen basenkatalysierten Austausches ist.

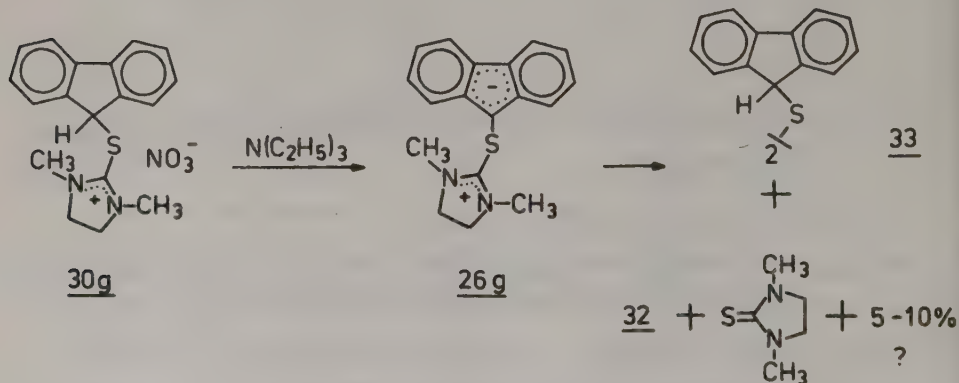


3.2.2. Das N,N'-Dimethyl-2-imidazolidinthionium-S-9-fluorenylid

Als wir das Thiuroniumsalz 30g in entsprechender Weise wie 30d mit wasserfreiem Triäthylamin umsetzten, konnten wir in den verschiedensten Lösungsmitteln (CD₃CN, CD₂Cl₂, CDCl₃, DMSO-d₆) wie schon zuvor eine ähnliche schwarzrote Verfärbung beobachten. Auch hier erfolgte je nach Temperatur und Reaktionsmedium eine mehr oder weniger rasche Aufhellung, wobei sich ein äußerst feiner schwarzroter Niederschlag absetzte.

Je tiefer die Temperatur und je polarer das Lösungsmittel war, desto länger ließ sich die Zersetzung hinausschieben.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt deutlich die Entstehung des Dimeren 32 und von 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinthion. Die ausgefallene, relativ schlecht lösliche Verbindung ließ drei mäßig aufgelöste Signalgruppen erkennen (CS_2). Die beiden äußeren bei 5,23 ppm und 8,25 ppm waren von ca. 20-fach geringerer Intensität als die mittlere zwischen 6,20 und 7,85 ppm. Die Resonanzen bei tiefstem Felde schienen vom Dimeren 32 zu stammen. Der Dc-Vergleich auf der Kieselgelplatte (CCl_4 als Laufmittel) bestätigte diesen Verdacht. Außerdem waren mindestens 9 verschiedene Substanzen entstanden. Einer näheren Charakterisierung dieser Verbindungen sind wir nicht nachgegangen. Eine jedoch konnte einwandfrei als das Bis(9-fluorenyl)disulfid (33) identifiziert werden. Auf seine Entstehung werde ich später noch rückblickend zu sprechen kommen. Zusammenfassend ergibt sich so folgendes Schema:



Ein interessantes Ergebnis zeigen folgende Versuchsbedingungen: setzt man der Lösung von 9-Bromfluoren in trockenem THF gleichzeitig die äquimolaren Mengen von 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinthion und Hünig'scher Base zu, so entstehen quantitativ das Dimere 32 und der eingesetzte Thioharnstoff 17g. Irgendwelche Nebenprodukte konnten nicht nachgewiesen werden. Dieses verblüffende Resultat wird aber verständlich, wenn man annimmt, daß es erst gar nicht zur Bildung des Thiuroniumsalzes 28g gekommen ist. Einer Untersuchung von D. Bethell, A.F. Cockerill und D.B. Frankham zufolge ³⁸⁾ dürfte in diesem basischen Milieu die Deprotonierung von 9-Bromfluoren der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein, zu dessen Folgereaktionen gleichfalls die Dimerenbildung gehört.

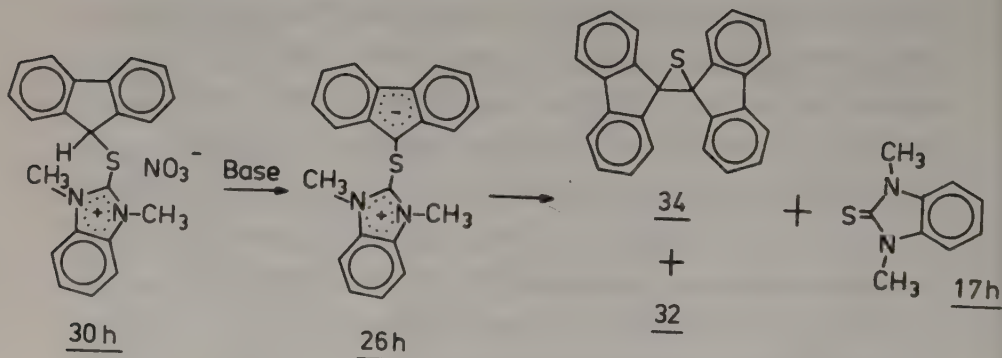
Der ¹H-NMR-spektroskopische Nachweis von 26g (CD₃CN, -35° C) gelang nicht einwandfrei wie beim vorherigen Beispiel, da aus technischen Gründen die Zeitspanne zwischen Basenzusatz und Optimierung des Spektrometers zu groß war und schon störende Zerfallsprodukte des Thiocarbonyl-ylides sichtbar wurden.

3.2.3. Das N,N'-Dimethyl-2-benzimidazolidinthionium-S-9-fluorenylid

Wie schon bei den vorhergehenden Umsetzungen, war auch bei der Einwirkung von Triäthylamin in Acetonitril auf das Thiuroniumnitrat 30h die Bildung von 9,9'-Bifluorenyliden (32)

38) D. Bethell, A.F. Cockerill und D.B. Frankham,
J.Chem.Soc. B, 1287 (1967)

und in diesem Falle von 1,3-Dimethyl-2-benzimidazolidinthion (17h) vorauszusehen. Um so mehr überraschte die Isolierung des bekannten Thiiransystems 34 ^{39,40}), dessen Ausbeute bei Reaktionstemperaturen von 40 - 50° C bis zu 10 % betrug. Eine Übersicht zeigt das folgende Reaktionsschema:

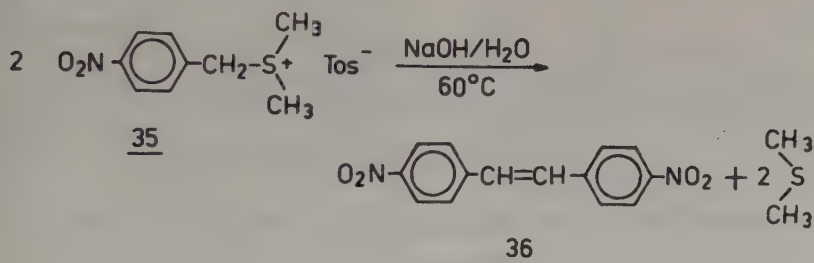


Das Auftreten des Thiirans als Folgeprodukt bedeutet zwangsläufig, daß noch andere Verbindungen mit Fragmenten des Thioharnstoffgerüsts entstanden sein mußten. Ihre nähere Charakterisierung gelang jedoch nicht.

Der spektroskopische Nachweis von 26h mittels ^1H -NMR-Technik mußte von vorneherein als eindeutige Methode zweifelhaft bleiben, denn die N-CH_3 -Protonen im Thiuroniumsalz und im Thioharnstoffderivat weisen die gleiche chemische Verschiebung auf, so daß nach der Deprotonierung von 30h nicht entschieden werden kann, ob noch das Betain 26h oder schon der Thioharnstoff 17h vorliegt.

-
- 39) A. Schönberg, K.H. Brosowski und E. Singer,
Chem.Ber. 95, 1913 (1962)
- 40) N. Latif, I. Fathy, N. Mishriky und B. Haggag,
Can.J.Chem. 44, 629 (1966)

Was den Bildungsmechanismus des 9,9'-Bifluorenylidens (32) in den drei zuletzt geschilderten Fällen anbelangt, so sei in diesem Zusammenhang die Arbeit von C.G. Swain und E.R. Thornton erwähnt ⁴¹⁾. Sie konnten zeigen, daß sich p-Nitrobenzyl-dimethylsulfoniumtosylat (35) in wäßriger Natronlauge bei 60° C quantitativ zu einem Gemisch aus cis- und trans-4,4-Dinitrostilben (36) umwandelt.



Bei der Chromatographie von 6a ⁴²⁾ (s.S.20) oder der Thermolyse von 6b ließen sich ebenfalls die dimeren Fluorenderivate isolieren, so beispielsweise auch erst kürzlich bei der Reaktion verschiedener Thiocarbonylverbindungen (z.B. Thiofluorenon) mit Tri-n-butylphosphin ⁴³⁾. Von der Vielzahl vorgeschlagener Mechanismen ^{41,43-45)} möchte ich nur einen näher erläutern, weil er aus der Chemie von Systemen entwickelt wurde,

41) C.G. Swain und E.R. Thornton, J.Am.Chem.Soc. 83, 4033 (1961)

42) A.W. Johnson und R.B. LaCount, J.Am.Chem.Soc. 83, 417 (1961)

43) Y. Ogata, M. Yamashita und M. Mizutani,
Bull.Chem.Soc.Jap. 49, 1721 (1976)

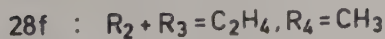
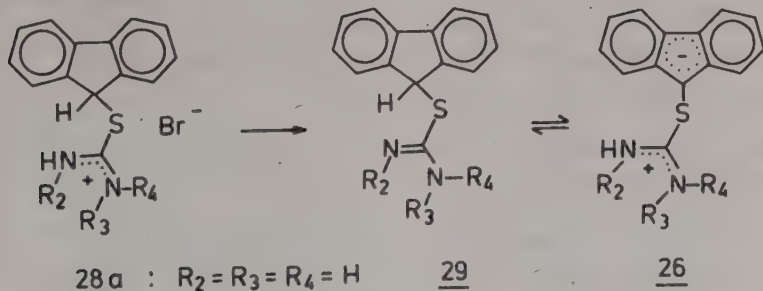
44) V. Franzen und H.E. Driessen, Chem.Ber. 96, 1881 (1963)

45) R. Oda, Y. Ito und M. Okano, Tetrahedron Lett. 1, 7 (1964)

aus diesen Gleichgewichten die Zerfallsprodukte ableiten lassen, wird von den Autoren nicht näher erläutert. Da wir in den verschiedensten Lösungsmitteln nie Produkte nachweisen konnten, die durch Reaktion mit dem Solvens entstanden sind, was wiederum gegen ein intermediäres Entstehen von Carbenen oder Radikalen spricht, neigen wir zu einem ionischen Verlauf über oben angeführte Zwischenstufen.

3.2.4. Deprotonierung von Thiuroniumsalzen mit zumindest einem stickstoffständigen Proton

Einen interessanten Aspekt schien uns die Deprotonierung der Thiuroniumsalze 28a, b, c und f zu bieten, denn hier sollte in unmittelbarer Nähe des aciden, methinständigen Protons am Fluorengerüst ein basisches Zentrum entstehen. Wie schon angedeutet (s.S. 21), war es daher grundsätzlich möglich, daß sich bei genügender Basizität in einer nachfolgenden Tautomerisierung das gesuchte Thiocarbonyl-ylid zumindest im Gleichgewicht bilden konnte.



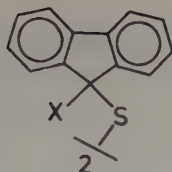
Letzteres war ja bei den betainartigen Verbindungen 26d, g und h nicht möglich, so daß sie in anderen irreversiblen Ausweichreaktionen zerfielen.

3.2.4.1. Deprotonierung des S-(9-Fluorenyl)thiuronium- bromids (28a)

Die Deprotonierung des Thiuroniumsalzes 28a, die diesmal in Wasser mit der äquivalenten Menge Natriumhydrogencarbonat durchgeführt wurde, erbrachte eine farblose, kristalline Verbindung, die sich nach unseren Erfahrungen am günstigsten aus wasserfreiem Methylenchlorid unzersetzt umkristallisieren ließ.

3.2.4.1.1. Spektroskopische Befunde im gelösten und festen Zustand

Die Elementaranalyse und das Massenspektrum weisen eindeutig daraufhin, daß es sich um ein Molekül der geforderten Masse 240 handeln mußte. Die auftretenden Fragmentierungsbruchstücke geben keinen sicheren Hinweis für eine bestimmte Struktur. Ein Experiment jedoch läßt gewisse Rückschlüsse zu: löst man die zu untersuchende Substanz in CD_3OD und läßt sie längere Zeit darin stehen, so kann man anschließend das Bis(9-fluorenyl)disulfid (33) isolieren (auf dessen Entstehung werde ich später noch ausführlich eingehen).



33

33 a : X = H

33 b : X = D

Die massenspektroskopische Untersuchung von 33 zeigt eindeutig, daß zwei Deuteriumatome im Molekül enthalten sein müssen (33b). Diese Tatsache kann durchaus auf ein vorliegendes Tautomerengleichgewicht zwischen 29a und 26a zurückzuführen sein, beweist es jedoch nicht, da auch Zersetzungsprodukte ein acides Proton in Position 9 des Fluorengerüstes besitzen könnten.

¹H-NMR-Spektren sollten diesbezüglich schon aussagekräftiger sein. Das Spektrum des Deprotonierungsproduktes von 28a in CD₃OD läßt deutlich das Fehlen des methinständigen Protons erkennen. Dies kann damit erklärt werden, daß entweder das gesuchte Thiocarbonyl-ylid 26a oder aber ein rasches Gleichgewicht zwischen 26a und dem Isothioharnstoff 29a vorliegt, so daß zwangsläufig auch das C-9-Proton mit austauscht. Diese Schlußfolgerung wird auch durch die Tatsache bekräftigt, daß in den von uns untersuchten Thiuroniumsalzen in CD₃OD grundsätzlich nie C-9-H-Austausch beobachtet wurde, der dort wegen der CH-Acidität prinzipiell leichter erfolgen müßte. Ebenso konnten vorerst auch das Thiiransystem 37 oder dessen Valenzisomeres 38 als mögliche Strukturen nicht ausgeschlossen werden.

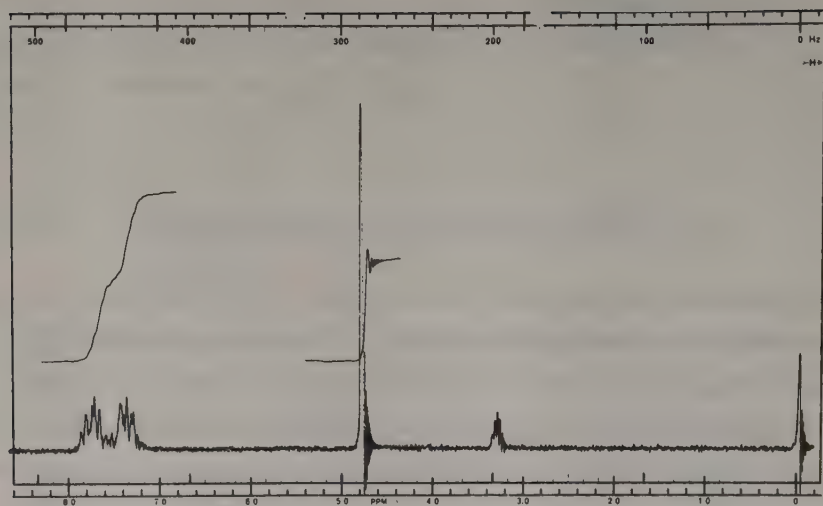
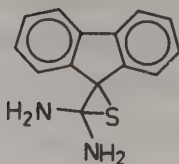
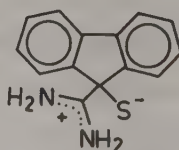


Abb. 4a : ^1H -NMR-Spektrum (CD_3OD) des Deprotonierungsproduktes von 28a



37



38

Im aprotischen Lösungsmittel DMSO-d_6 weist das Spektrum ein für NH-Protonen typisch verbreitertes Signal bei 6,57 ppm auf mit einer Intensität, die 4 H-Atomen entspricht. Zufällig kann natürlich eine Überlagerung des C-9-Protonensignals und der NH-Resonanzen vorliegen. Die Tatsache, daß im gleichen Lösungsmittel das methinständige H-Atom des Thiuroniumsalzes 28a bei

6,68 ppm zur Resonanz kommt, läßt diese Möglichkeit zumindest nicht ausscheiden. Unter diesen Umständen wäre das gemittelte Signal eines schnellen Austausches von dem eben geschilderten Fall nicht zu unterscheiden.

Auf die Frage, ob das Thiiransystem 37 vorliegt, sollte ein ^{13}C -NMR-Spektrum Aufschluß geben können. Denn hier erwartet man für die C-Atome im Dreiring mit sp^5 -Charakter eine chemische Verschiebung zu relativ hohem Felde (18,9 ppm im Thiiran ⁴⁶). Tatsächlich kommt das Carbonylkohlenstoffatom im Thioharnstoffteil bei 162,1 ppm und das C-9-Atom des Fluoren-gerüsts bei 48,4 ppm zur Resonanz (DMF-d_7 , TMS intern). Den meisten bisherigen Meßwerten zufolge liegt somit das erstere einwandfrei im üblichen Bereich sp^2 -hybridisierter C-Atome, während das zweite sp^3 -Charakter haben sollte ⁴⁷). Zieht man die Verschiebungen der entsprechenden Kohlenstoffatome im Thiuroniumsalz 28a zum Vergleich heran, so findet man größenordnungsmäßig auffällige Übereinstimmung (171,2 ppm, 48,9 ppm). Im gekoppelten Spektrum erscheint das C-9-Atom als Singulett. Dies kann entweder durch das Fehlen des Protons oder aber durch einen für die Zeitskala der Meßmethode zu raschen Austausch verursacht werden. Den ^{13}C -NMR-Untersuchungen zufolge kann somit zumindest das Vorliegen des Thiiransystems 37 unwahrscheinlich gemacht werden.

46) G.E. Maciel und G.B. Savitsky, J.Phys.Chem. 69, 3925 (1965)

47) E. Breitmaier und W. Voelter, ^{13}C -NMR-Spektroscopy, S. 72, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1974

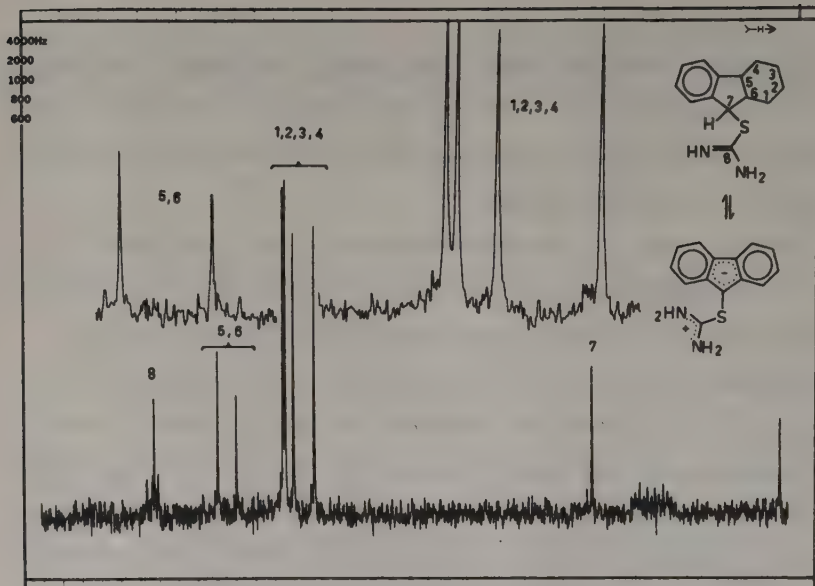


Abb. 4b : ^{13}C -NMR-Spektrum (DMF-d_7 , 20-MHz-Spektrum, breitbandenkoppelt) des Deprotonierungsproduktes von 28a

Wesentlich klarer und eindeutiger waren die Informationen, die das IR-Spektrum (KBr) bot. Vor allem zwei relativ scharfe Banden bei 3440 cm^{-1} und 3340 cm^{-1} , die sich der antisymmetrischen bzw. symmetrischen NH-Valenzschwingung einer NH_2 -Gruppierung zuordnen lassen, sprachen aufgrund ihrer kurzwelligen Verschiebung und ihrer geringen Halbwertsbreite für das Vorliegen eines NH_2 -Systems ohne Ammoniumcharakter. Ein Vergleich mit dem Spektrum des Thiuroniumbromides 28a verdeutlicht die Unterschiede.

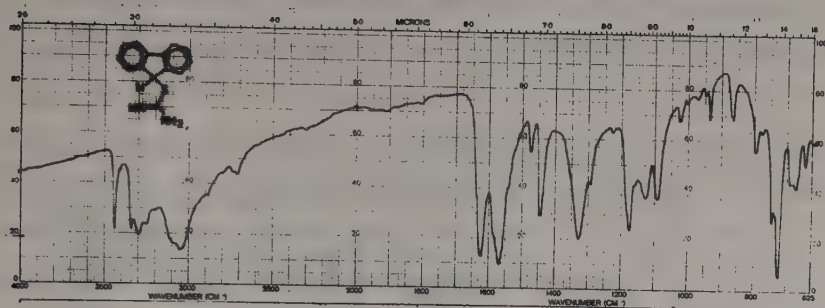


Abb. 4c : IR-Spektrum (KBr) des Deprotonierungs-
produktes von 28a

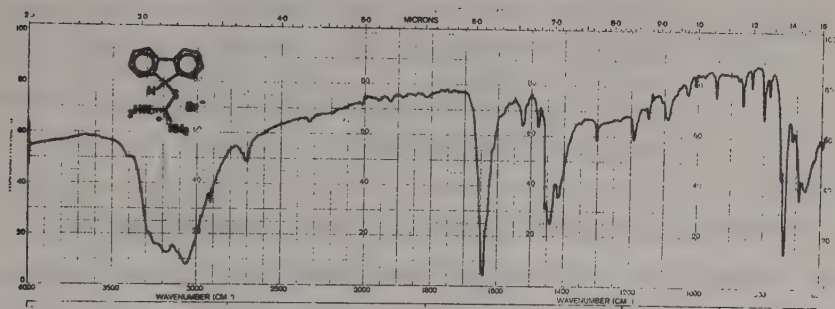


Abb. 4d : IR-Spektrum (KBr) des S-(9-Fluorenyl)thiuronium-
bromids 28a

Dieser Befund spricht eindeutig für die Isothioharnstoff-
struktur zumindest im festen Zustand.

Auch das Lösungsmittel-IR-Spektrum (DMSO- d_6) bietet einige
interessante Rückschlüsse. Man erkennt deutlich das Fehlen
der beiden scharfen NH-Valenzschwingungen. Deren langwellige
Verschiebung bzw. Bandenverbreiterung steht völlig in Einklang

mit der jetzt möglich gewordenen Ausbildung intermolekularer H-Brücken im Solvenskäfig.

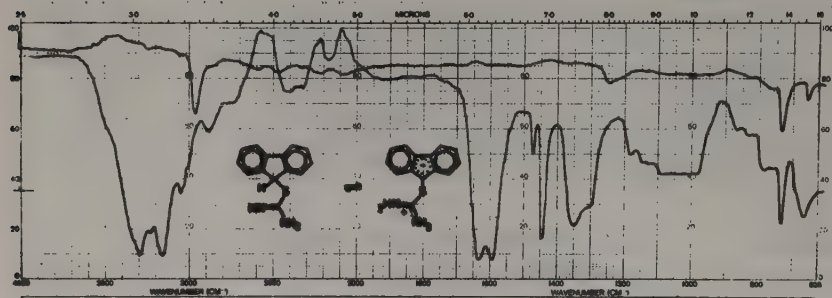


Abb. 4e : Lösungsmittel-IR-Spektrum (DMSO-d₆) des Deprotonierungsproduktes von 28a; die obere Meßkurve stellt das Spektrum des reinen Lösungsmittels dar (Proben-Küvette gegen Vergleichs-Küvette bei gleicher Anordnung)

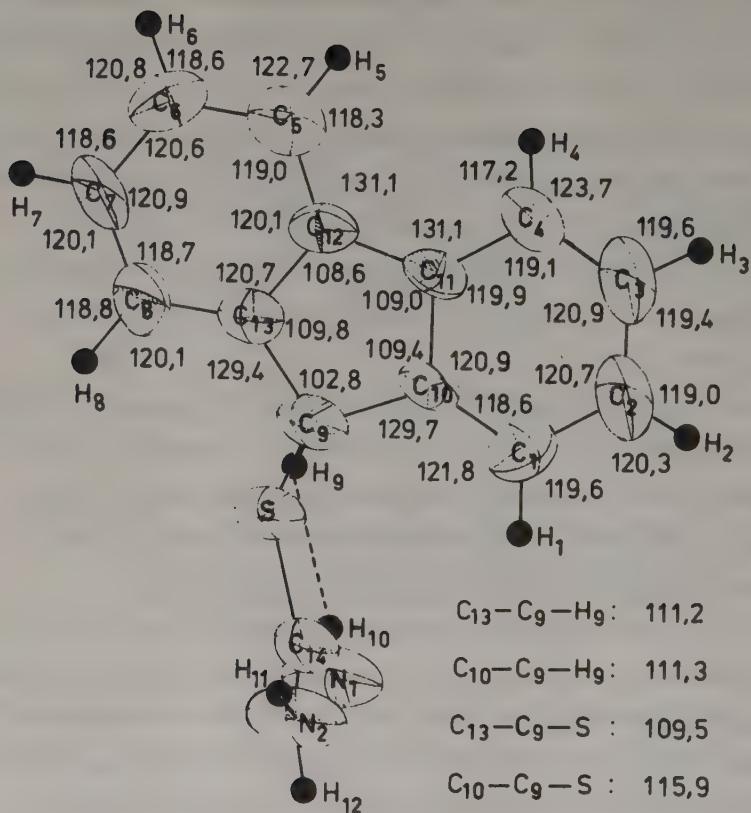
Andererseits erscheint bei 2885 cm^{-1} eine schwache, verbreiterte Bande. Der IR-spektroskopische Vergleich mit einer Reihe von anderen Fluorenderivaten, die im festen Zustand (KBr) vermessen worden waren, zeigt, daß diese Absorption der Valenzschwingung des methinständigen Protons am C-9-Atom des Fluorengerüstes zuzuordnen ist (die Absicherung geschah durch spezifische Deuterierung in Position 9). Die Tatsache also, daß auch in Lösung exakt bei gleicher Frequenz diese Valenzschwingung zu finden ist, beweist das Vorliegen des Isothioharnstoffs in diesem Aggregatzustand, schließt natürlich nicht die Existenz eines im Gleichgewicht möglicherweise in geringer Konzentration vorliegenden Thiocarbonyl-ylides aus.

Ein Vergleich mit dem Elektronenspektrum des Thiuronium-salzes 28a zeigte prinzipiell keine Unterschiede. Auch war in dem Bereich, in dem Fluorenylanionen normalerweise ihr längstwelliges UV-Maximum besitzen (ca. 340 - 380 nm, je nach Kation und Lösungsmittel, $\epsilon = 10000 - 12000$ ⁴⁸⁾), nichts zu finden. Dies kann einmal auf die chemische Instabilität in Lösung (s.S. 50) der zu untersuchenden Verbindung zurückgeführt werden, zum anderen auf eine zu geringe Stationärkonzentration an Thiocarbonyl-ylid.

Faßt man alle spektroskopischen Befunde zusammen, so ergibt sich folgendes Bild: im festen Zustand (IR) scheint der Isothioharnstoff vorzuliegen, während in Lösung daneben (IR) durchaus aufgrund der Austauschphänomene (¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS-Experiment) das Thiocarbonyl-ylid existieren kann.

Eine Bestätigung der vermuteten Struktur im festen Zustand erbrachte eine von Prof. Dr. H. Burzlauff, Erlangen, durchgeführte Röntgenstrukturanalyse. Dabei stellte sich unter anderem heraus, daß der Isothioharnstoff 29a bei der Züchtung der für die Messung benötigten Einkristalle (CH₂Cl₂) in zwei Kristallarten angefallen war. Die eine gehört mit der Punktgruppe $\bar{1}$ (C₁) zu den triklinen, die andere offensichtlich stabilere Modifikation mit der Kristallklasse 2/m (C_{2h}) zu den monoklinen Systemen.

48) L.L. Chan, K.H. Wong und J. Smid,
J.Am.Chem.Soc. 92, 1955 (1970)



C-1 - C-2	: 1,390	C-1 - H	: 1,001
C-1 - C-10	: 1,379	C-2 - H	: 0,926
C-2 - C-3	: 1,386	C-3 - H	: 0,960
C-3 - C-4	: 1,378	C-4 - H	: 0,994
C-4 - C-11	: 1,388	C-5 - H	: 0,999
C-11 - C-10	: 1,403	C-6 - H	: 1,011
C-11 - C-12	: 1,454	C-7 - H	: 0,999
C-10 - C-9	: 1,512	C-8 - H	: 0,977
C-9 - C-13	: 1,510	C-9 - H	: 1,006
C-12 - C-13	: 1,396	N-1 - H	: 0,868
C-12 - C-5	: 1,391	N-2 - H	: 0,894
C-5 - C-6	: 1,382	N-2 - H	: 0,908
C-6 - C-7	: 1,385		
C-7 - C-8	: 1,385		
C-8 - C-13	: 1,382		
C-9 - S	: 1,819		
S - C-14	: 1,787		
C-14 - N-1	: 1,271		
C-14 - N-2	: 1,339		

Tab. 4 : Bindungsabstände im S-(9-Fluorenyl)isothioharnstoff (29a) in Å-Einheiten ($\pm 0,002$ Å)

Die Abbildung 4f zeigt, daß es sich vorwiegend um zwei senkrecht aufeinanderstehende Ebenen handelt, in denen einmal das Fluorengerüst und zum anderen der Isothioharn-

stoff liegt. Um eine durch das S- und 9-H-Atom gedacht führende Achse ist letzteres Teilsystem etwas abgewinkelt. Vom chemischen Standpunkt aus gesehen nicht ganz einfach verständlich bildet es einen 6-Ring aus, wie folgende Skizze aus einer anderen Perspektive verdeutlichen soll.

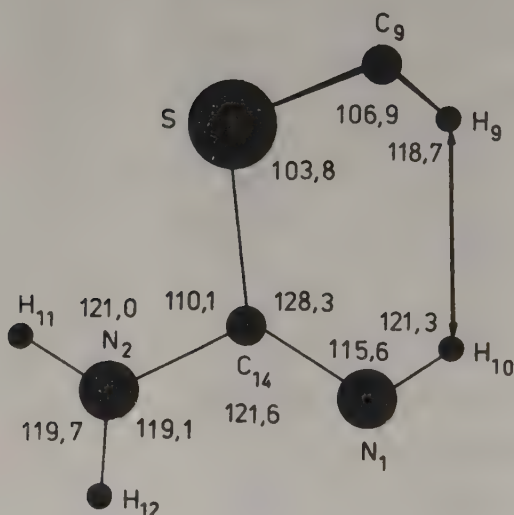


Abb. 5 : Perspektivische Teilansicht der Röntgenstruktur des Isothioharnstoffs 29a; die mitaufgeführten Bindungswinkel haben eine Fehlergrenze von $\pm 0,1 - 0,2^\circ$

Das Überraschendste jedoch an dieser Struktur ist der extrem kurze 9-H - 10-H-Abstand von $2,024 \text{ \AA}$. Bekanntlich nähern sich Atome, die keine Bindung machen, höchstens auf einen Abstand, der der Summe ihrer Van der Waals-Radien entspricht (R_{vdW} für das H-Atom: $1,2 \text{ \AA}$ ⁴⁹⁾). Noch erstaunlicher wird das Meßergebnis, wenn man berücksichtigt, daß in unmittelbarer Umgebung des Gerüsts kein direkt erkennbarer intermolekularer sterischer Zwang besteht, der ein Herausdrehen aus der Ebene auf ca. $2,4 \text{ \AA}$ Entfernung zwischen beiden H-Atomen verhindern sollte.

49) F.A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 2. Auflage, S. 107, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968

3.2.4.1.2. Chemische Reaktivität im gelösten Zustand

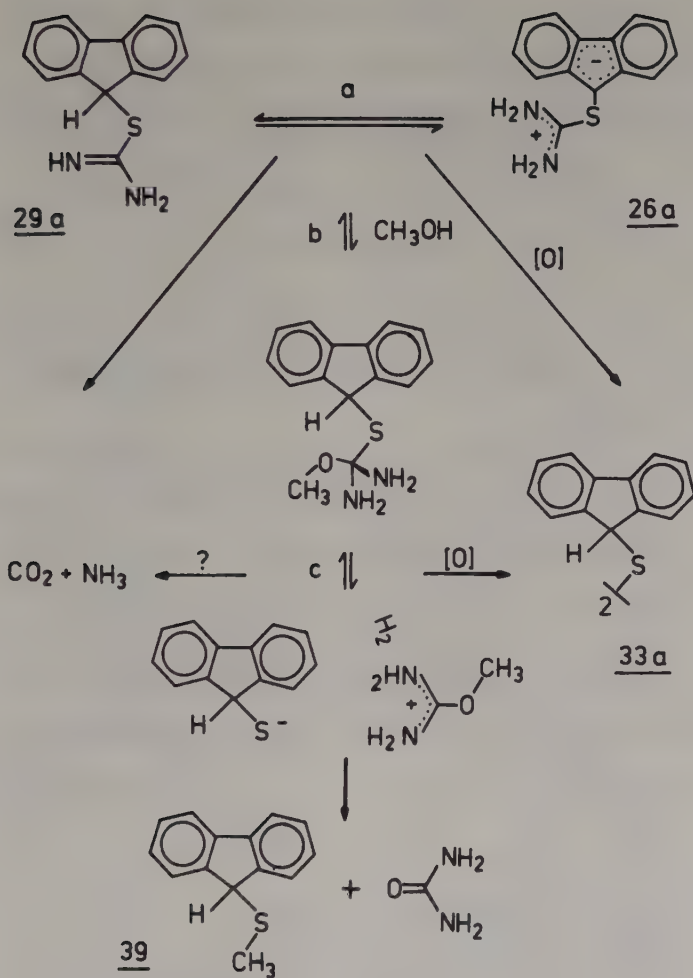
Löst man den S-(9-Fluorenyl)isothioharnstoff (29a) in gewöhnlichem handelsüblichem Methanol, so kann man aus dem inzwischen gelb verfärbten Solvens nach 2 bis 3 Tagen in über 50proz. Ausbeute das schon lange bekannte Disulfid 33 ⁵⁰⁾ isolieren. Daneben lassen sich einwandfrei CO_2 (Ba(OH)_2) und NH_3 (Geruch, Indikatorpapier) nachweisen. Arbeitet man dagegen unter möglichst wasserfreien Bedingungen in einer Inertgasatmosphäre (z.B. N_2), so sinkt deutlich die Ausbeute an Disulfid und es entsteht fast quantitativ neben Harnstoff das gleichfalls schon bekannte 9-Methylthio-fluoren (39) ⁵¹⁾. Dieses Ergebnis läßt sich mit dem Reaktionsablauf auf S. 51 in Einklang bringen.

Interessant sind in diesem Zusammenhang Untersuchungen von T.E. Banks und J.A. Shafer ⁵²⁾. Sie konnten zeigen, daß ein O-Methyl-uroniumsystem ein ausgezeichnetes Methylierungsmittel für Mercaptogruppierungen darstellt. Dies beweist natürlich nicht die im Reaktionsschema angedeutete Bindungslösung zwischen dem Carbonylkohlenstoff des Uroniumteils und dem Schwefelatom, könnte aber beispielsweise die Disulfid-entstehung erklären. Diese ist andererseits theoretisch auch direkt aus dem Gleichgewicht ableitbar. Auf dieses Problem werde ich an anderer Stelle noch im Detail zu sprechen kommen.

50) W. Manschot und P. Krische, Liebigs Ann.Chem. 337, 187 (1904)

51) P.M.G. Bavin, Can.J.Chem. 38, 917 (1960)

52) T.E. Banks und J.A. Shafer, Biochemistry 9, 3343 (1970)



Aus welcher Zwischenstufe unter diesen Bedingungen als Endprodukte CO_2 und NH_3 gebildet wurden, haben wir nicht näher untersucht.

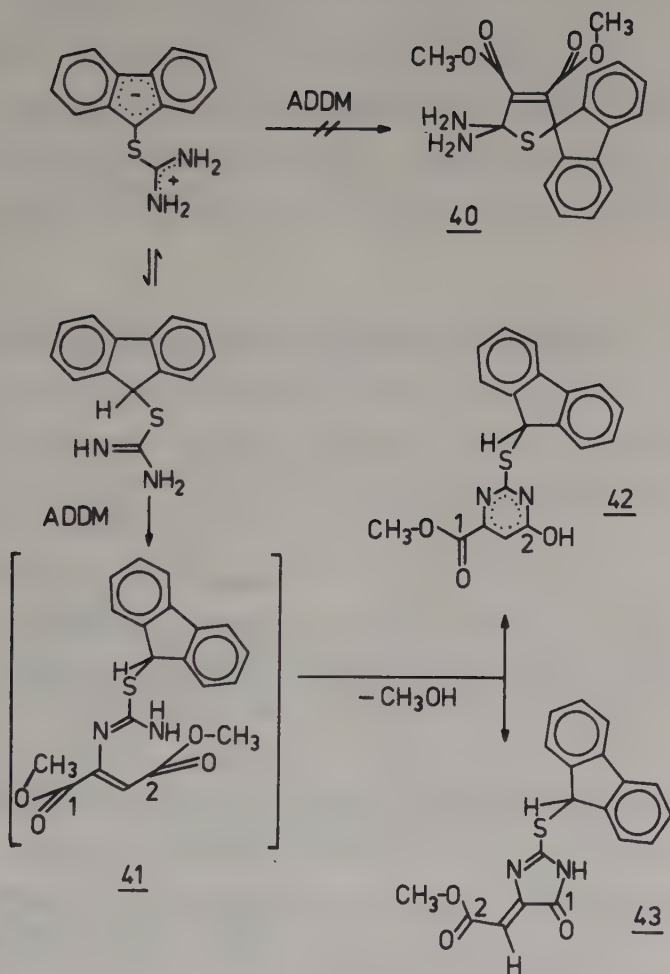
Eine Möglichkeit, das Thiocarbonyl-ylid auf chemischem Wege abzufangen, sahen wir in der Umsetzung mit Acetylen-dicarbon säuredimethylester (ADDM). Eine 1,3-dipolare Addition hätte hier zu dem Thiolsystem 40 führen können. Da jedoch auch die Amidinstruktur im Isothioharnstoff als 1,3-Dipol reagieren kann, war die Entstehung der postulierten Zwischenstufe 41 möglich. Eine nachfolgende Cyclisierung unter Austritt von Methanol mußte daher zu 42 oder 43 führen, je nachdem welche der Carbonylgruppierungen (1 oder 2) nucleophil angegriffen wurden.

Nach einem Vorschlag von H. Sasaki und Mitarbeitern ⁵³⁾ sollte bei der Umsetzung von Guanidin mit ADDM die Imidazolinbildung rascher als die Pyrimidinbildung erfolgen. Dies nahmen A.S. Katner und E.A. Ziege ⁵⁴⁾ zum Anlaß, sich näher mit dieser Reaktion auseinanderzusetzen, die von J.F.W. Keana und Mitarbeitern ⁵⁵⁾ als Pyrimidinsynthese vorgeschlagen worden war. So gelang ihnen der chemische Beweis, daß tatsächlich das Imidazolinderivat vorlag.

53) H. Sasaki, H. Sakata und Y. Iwanami,
J.Chem.Soc. (Japan) 85, 704 (1964)

54) A.S. Katner und E.A. Ziege, J.C.S.Chem.Comm. 15,
864 (1971)

55) J.F.W. Keana, F.P. Mason und J.S. Bland,
J.Org.Chem. 34, 3705 (1969)



Keine der spektroskopischen Methoden ließ ohne Vergleichsmaterial eine eindeutige Unterscheidung zwischen 42 und 43 zu. Zusätzlich stand eine unabhängige Synthese in ihrem Aufwand in keinem Verhältnis zu den sich damit für uns ergebenden chemischen Erkenntnissen. Denn in diesem Zusammenhang war nur entscheidend, daß der Isothioharnstoff und nicht das Thiocarbonyl-ylid reagiert hatte. Aufgrund der oben erläuterten Untersuchungen neigen wir aber eher zur Imidazolinstruktur.

3.2.4.2. Thiocarbonyl-ylide in tautomeren Gleichgewichten

Deutlichere Hinweise auf die Existenz der betainartigen Verbindungen erhofften wir uns durch die Deprotonierung der Thiuroniumsalze 28b, c und f. Denn hier war zu erwarten, daß die Einführung von stickstoffständigen Alkylresten die Löslichkeit auch in relativ unpolaren Lösungsmitteln verbessern sollte. Damit waren wir in der Lage, im Gegensatz zum bisher behandelten Beispiel ein und dasselbe System in Solventien unterschiedlicher Polarität zu vermessen und es bestand eine Chance, eventuell das Tautomerengleichgewicht gezielt in die eine oder andere Richtung zu verschieben, je nachdem welche Form besonders gut in der Solvathülle stabilisiert wurde.

Die Synthese der Isothioharnstoffe wurde wieder in wäßrigem Milieu durch Deprotonierung mit äquivalenten Mengen NaOH oder Natriumhydrogencarbonat durchgeführt.

Die ^1H -NMR-Spektren im unpolaren CCl_4 zeigen den erwarteten Effekt. In den Fällen, wo neben dem 9-H-Atom noch ein N-H-Atom vorhanden ist (29b und c), erhält man für beide ein getrenntes Signal. Die im Vergleich zu den Betainen unpolaren Isothioharnstoffe liegen auch als solche vor. Das folgende Spektrum soll diesen Sachverhalt am Beispiel des 2-(9-Fluorenyl)-1,3-dimethylisothioharnstoff (29c) veranschaulichen.

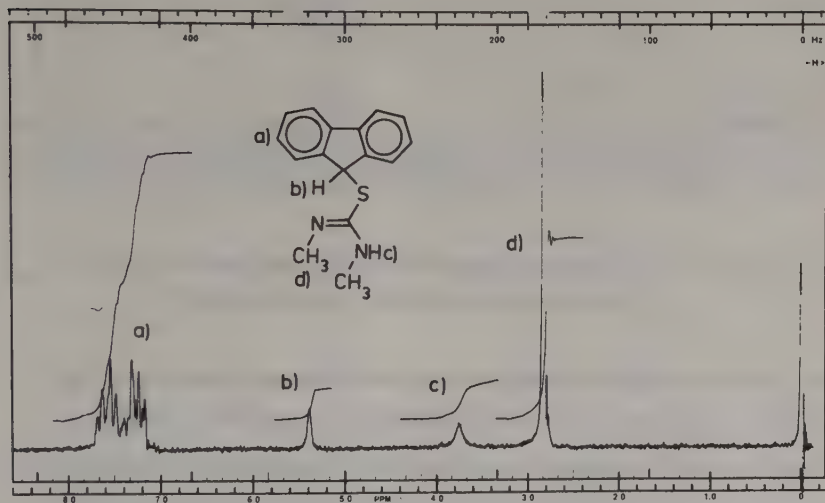


Abb. 6a : ^1H -NMR-Spektrum (CCl_4) des 2-(9-Fluorenyl)-1,3-dimethylisothioharnstoffs (29c)

Wechselt man das Lösungsmittel und geht zum dipolaren, aprotischen DMSO-d_6 über, so fallen beide Resonanzen zu einem verbreiterten Singulett bei 6,07 ppm zusammen. Augenfällig ist auch die Veränderung im Bereich der aromatischen Protonen.

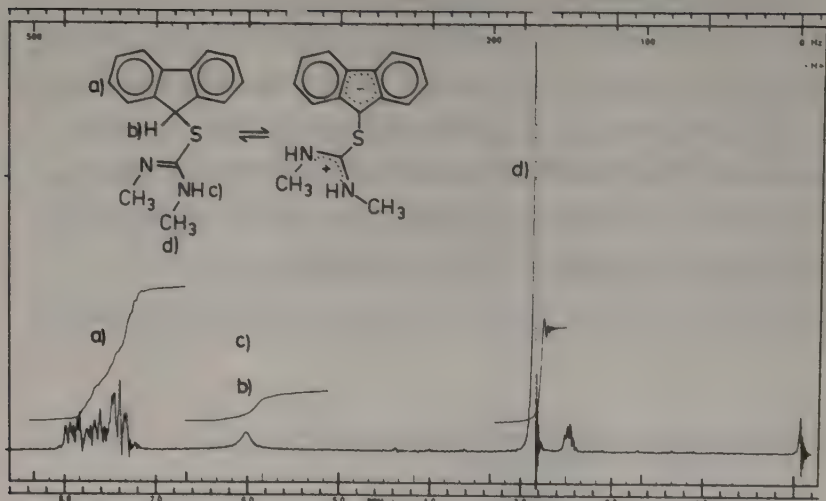


Abb. 6b : ^1H -NMR-Spektrum ($\text{DMSO}-d_6$) des 2-(9-Fluorenyl)-1,3-dimethylisothioharnstoffs (29c)

Das relativ symmetrische Spinsystem höherer Ordnung in CCl_4 verliert diese Eigenschaft in $\text{DMSO}-d_6$. Dies kann durchaus neben anderen Ursachen auch durch die statistisch gesehen anwachsende Ladungskonzentration in unmittelbarer Nähe der beiden H-Atome in Position 1 und 8 des Fluorengerüstes verursacht werden, was, einmal anders formuliert, einem Übergang von einem $\text{A,A}',\text{B,B}',\text{C,C}',\text{D,D}'$ -System im Isothioharnstoff zu einem $\text{A,A}',\text{B,B}',\text{C,C}',\text{X,X}'$ -System im Thiocarbonyl-ylid entspräche. Ein Vergleich mit den Resonanzen im Aromatenbereich des ursprünglichen Thiuroniumsalzes 28c, das eine partiell analoge Struktur zum Betain aufweist, unterstützt diese Argumentation.

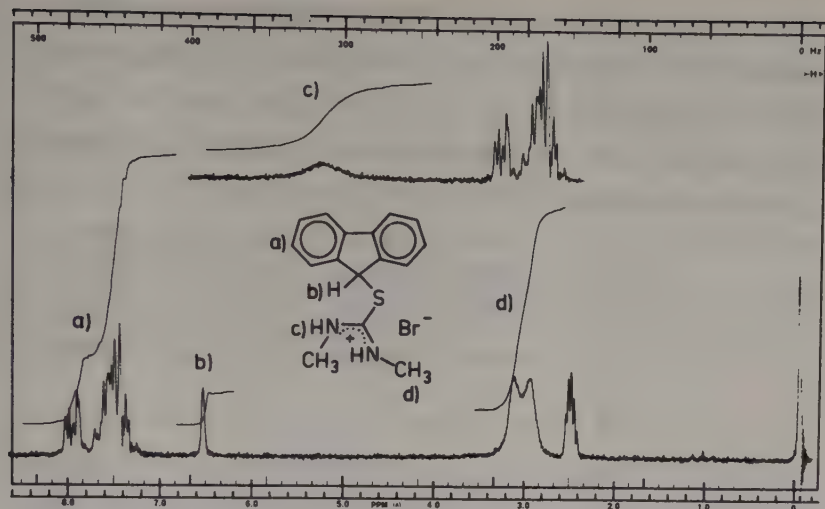


Abb. 7 : ^1H -NMR-Spektrum (DMSO-d_6) des S-(9-Fluorenyl)-N,N'-dimethylthiuroniumbromides (28c)

Den gleichen Trend zeigen auch die Spektren von 29b und f.

Welche Effekte ^{13}C -NMR-Untersuchungen als Folge von Gleichgewichtsverschiebungen durch Wechsel des Lösungsmittels zeigen würden, schien uns ebenfalls ein interessantes Problem zu sein. Modells substanz war bei dieser und den folgenden Methoden, die Hinweise für eine vorliegende Tautomerie geben konnten, der 2-(9-Fluorenyl)-1-methylisothioharnstoff (29b).

Auf den ersten Blick sollten es zwei Kohlenstoffzentren sein, die exponierte Indikatoren für das Vorliegen der Betainform waren, nämlich die dem Schwefel unmittelbar benachbarten C-Atome als partiell stark beteiligte Ladungsträger. Welche Überlegungen in diesem Falle grundsätzlich gemacht werden

müssen, um aus der chemischen Verschiebung Rückschlüsse auf Ladungsverteilungen ziehen zu können, soll im folgenden kurz angedeutet werden.

Bekanntlich läßt sich die chemische Verschiebung in drei Komponenten aufteilen ⁵⁶⁾:

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p + \sigma' \quad \left| \begin{array}{l} \sigma_d = \text{diamagnetischer Verschiebungsanteil} \\ \sigma_p = \text{paramagnetischer Verschiebungsanteil} \\ \sigma' = \text{Verschiebungsanteil der benachbarten Atome} \end{array} \right.$$

Den entscheidenden Anteil liefert σ_p im Falle eines Kohlenstoffatoms, da diese Größe umgekehrt proportional der Energiedifferenz zwischen dem obersten besetzten und untersten unbesetzten Molekülorbital ist. Diese Differenz hat hier einen kleinen Wert. Der paramagnetische Verschiebungsanteil ist außerdem eine Funktion der Ladungs- und der Bindungsordnung des betreffenden Zentrums ^{57,58)}. Diese beiden Terme können sich jedoch in ihrer Wirkung gegenseitig kompensieren. Das bedeutet beispielsweise für das Carbonylkohlenstoffatom in einem Thiuroniumsystem trotz positiver Teilladung gegenüber dem Thioharnstoff oder Isothioharnstoff eine resultierende Verschiebung zu hohem Feld ^{59,60)}. Welcher der beiden Terme

56) J.A. Pople, Discuss.Faraday.Soc. 34, 7 (1962)

57) L. Salem, The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems, 3. Aufl., Verlag W.A. Benjamin, Inc./Massachusetts 1972

58) R.J. Pugmire und D.M. Grant, J.Am.Chem.Soc. 90, 697 (1968)

59) H.O. Kalinowski und H. Kessler, Org.Magn.Reson. 6, 305 (1974)

60) H.O. Kalinowski und H. Kessler, Org.Magn.Reson. 7, 128 (1975)

schließlich beim C-9-Atom des Fluorengerüstes im Thiocarbonyl-
lylid überwiegen würde, kann ohne weiteres nicht vorhergesagt
werden. Es liegt in der Natur der Sache, daß hier noch keine
Untersuchungen bekannt sind. Zu einer weiteren Aussage läßt
sich auch die Verschiebung der N-Methylgruppe heranziehen.
Sie erfährt bekanntlich im Amidiniumsystem eine Tieffeldver-
schiebung ⁶⁰⁾. Im folgenden Diagramm kann man die eben disku-
tierten Effekte erkennen.

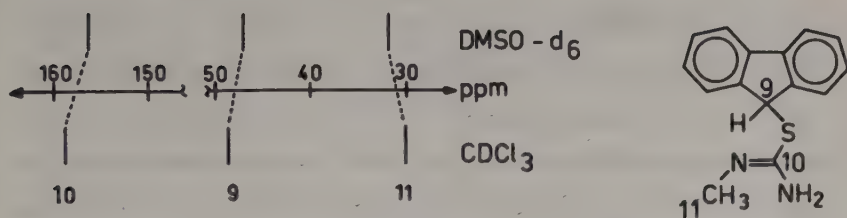


Abb. 8 : Korrelationsdiagramm verschiedener C-Atome
des Isothioharnstoffs 29b in DMSO-d₆ und CDCl₃

Die hier zu beobachtende diamagnetische Verschiebung des
C-9-Atoms um 2,0 ppm in DMSO-d₆ scheint bezüglich des Ladungs-
ordnungstermes rein quantitativ nicht weiter verwunderlich.
Aus den oben erwähnten Gründen war dieser Effekt nicht ohne
weiteres vorhersagbar. Ergänzend muß bemerkt werden, daß die
Lage des Carbonylkohlenstoffsignals lösungsmittelabhängig
ist ⁵⁹⁾. Deshalb dürfte der wahre Verschiebungsunterschied
ein anderer sein (Beispiel: $\Delta \delta$ beim Tetramethylharnstoff
1,6 ppm, C₆D₆/D₂O).

Weitere zusätzliche Informationen sollte ein gekoppeltes Spektrum liefern. Die Austauschgeschwindigkeit in Relation zur Zeitskala der Meßmethode bzw. die Konzentration des im Gleichgewicht vorhandenen Tautomeren mußte entscheiden, ob die C-9-H-Kopplung zu erkennen bzw. zu finden war. Einige Meßergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Verbindung	Lösungsmittel	δ (ppm)	J_{C_9-H} (Hz)
<u>29a</u>	DMF-d ₇	Singulett bei 48,4	
<u>29b</u>	CDCl ₃	Dublett bei 48,8	141,8
<u>29b</u>	DMSO-d ₆	verbreitertes Singulett bei 46,8	

Tab, 5

Wie man erkennt, zeigt sich auch hier der erwartete Effekt. Die aprotonischen, polaren Lösungsmittel verschieben das Gleichgewicht zugunsten der Betainform und aufgrund des Austauschphänomens verweilt statistisch gesehen das C-9-Atom zu kurz in der Isothioharnstoffform, so daß eine Kopplung nicht mehr erkannt werden kann.

Schon bei der Deprotonierung der an den N-Atomen durchalkylierten Thiuroniumsalze ließ sich je nach Wassergehalt des Lösungsmittels als immer wieder auftretendes Nebenprodukt das Disulfid 33a isolieren. Es entstand ja auch bei der Methanolyse des S-(9-Fluorenyl)isothioharnstoffs (29a). Gleichfalls trat es neben Thioharnstoff (^{13}C -NMR, MS), 9,9'-Bifluorenyliden (MS) und dem schon bekannten Hauptzerfallsprodukt Bis(9-fluorenyl)sulfid (44) ⁶¹⁾ nach längerem Stehenlassen (2 d) von 29a in DMF auf. Schon nach kurzer Zeit (20 min) ist es schließlich beim Zerfall des Isothioharnstoffs 29b in DMSO nachzuweisen. Auch die übrigen Isothioharnstoffe verhalten sich in Lösung analog.

Bei den N-durchalkylierten Thiocarbonyl-yliden kann man die Entstehung dieser Verbindung leicht auf die Hydrolyseempfindlichkeit der Betaine zurückführen; bei denen jedoch, die zumindest ein N-ständiges Proton besitzen, erhebt sich die Frage, ob das tautomere Ylid oder der Isothioharnstoff mit dem in Spuren vorhandenen Wasser reagieren.

In diesem Zusammenhang sind vielleicht folgende Überlegungen interessant. Die Ausbeute an dem Isothioharnstoff 29b beträgt über 80 %. Dabei findet die Deprotonierung des ursprünglichen Thiuroniumsalzes in wässrigem (!) Milieu statt, zum Teil bei erhöhter Temperatur. Wie man leicht nachvollziehen kann, beträgt die mittlere freie Weglänge ⁶²⁾ zwischen den der Einfachheit halber kugelförmig angenommenen Molekülen

61) E. Bergmann und J. Hervey, Ber.dtsch.chem.Ges. 62, 914 (1929)

62) W.J. Moore und D.O. Hummel, Physikalische Chemie, 4.Auflage, S. 166, W. de Gruyter Verlag, Berlin/New York 1973

unter Synthesebedingungen mit Sicherheit über 50 Å (59 Å bei einem abgeschätzten, zu großen Moleküldurchmesser von 15 Å). Auch wenn der Isothioharnstoff nur schlecht in Wasser löslich ist und fast quantitativ ausfällt, sollte die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes von Molekülen unter Kristallbildung verglichen mit der Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes mit Lösungsmittelmolekülen unter diesen Umständen zu quantitativer hydrolytischer Zersetzung führen. Andererseits war in nicht wäßrigen (aber nicht absolut wasserfreien) Lösungsmitteln wie z.B. DMSO oder DMF die Hydrolyse nach 15 - 20 h praktisch vollständig abgelaufen, wie UV-Untersuchungen zeigten. Auf diese Untersuchungen, die auftretende Zwischenstufen erkennen ließen und daher Rückschlüsse auf einen möglichen Mechanismus erlaubten, werde ich später noch eingehen (s.S.64).

Die relative Stabilität von 29b in den verschiedensten Solventien wie Wasser, Methanol, Chloroform, Acetonitril, DMF und DMSO (Methanol und Wasser nehmen in dieser Reihe eine Sonderstellung ein, da sie selber als Reaktionspartner fungieren) kann nach dem "Prinzip der harten und weichen Säuren und Basen" von R.G. Pearson ⁶³⁾ verstanden werden. Im Thiocarbonyl-ylid haben wir es aufgrund der Delokalisationsmöglichkeiten mit einem großen weichen Kation (Säure) bzw. Anion (Base) zu tun, welches gut von einem weichen, polarisierbaren Lösungsmittel solvatisiert werden kann. Daher liegt in solchen Solventien das Tautomerengleichgewicht mehr auf der Seite des Betains und die Reaktion mit Wassermolekülen spielt eine

63) R.G. Pearson, J.Am.Chem.Soc. 85, 3533 (1963)

immer größere Rolle. Wasser als hartes, protonisches Lösungsmittel vermag nur schlecht zu solvatisieren, folglich liegt das Gleichgewicht praktisch völlig auf der Seite des Isothioharnstoffs. Außerdem dürfte es als H-Brückendonator dessen Iminogruppierung maskieren und so einen intramolekularen Ortswechsel des 9-H-Protons erschweren (analog den Keto-Enol-Gleichgewichten). Bei der Methanolyse von 29a muß offensichtlich im Vergleich zur Hydrolyse von 29b das Gleichgewicht etwas zugunsten des Thiocarbonyl-ylides verschoben sein, so daß in weitaus stärkerem Maße eine Reaktion mit dem Lösungsmittel möglich wird. Daß es hier auch die Betainform ist, die reagiert, wird dadurch wahrscheinlich, daß unseres Wissens normalerweise Isothioharnstoffe in Alkoholen stabil sind. Ob die Disulfidbildung in diesem Falle aus dem Tautomerengleichgewicht oder aus dem postulierten Gleichgewicht c der Zwischenstufe heraus erfolgt (vergl. S. 51), kann bei den gewählten Reaktionsbedingungen nicht entschieden werden.

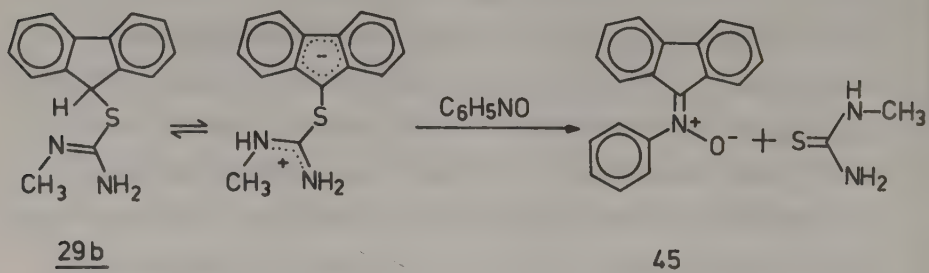
Pyridinium-⁴²⁾, Sulfonium-⁶⁴⁾, Arsonium-⁶⁵⁾ und ein gleichfalls im Tautomerengleichgewicht vorliegend postuliertes Guanidinium-fluorenylid⁶⁶⁾ (bei den ersten drei Beispielen ist keine Tautomerisierung möglich) ergeben bei der Umsetzung mit Nitrosobenzol das Aniloxid 45. Im Falle der

64) A.W. Johnson, J.Org.Chem. 28, 252 (1963)

65) A.W. Johnson und J.O. Martin, Chem.Ind. (London), 1726 (1965)

66) D. Lloyd und R.W. Millar, J.C.S.Chem.Comm. 7, 266 (1976)

Guanidinverbindung wird dies von den Autoren als chemischer Beweis für das Vorliegen der Ylidform gedeutet. Auch wenn nach unseren Vorstellungen ein derartiges Reaktionsergebnis keine sicheren Rückschlüsse zuläßt, so könnte zumindest die Bildung von 45 bei den von uns untersuchten Gleichgewichten als Hinweis auf ein mögliches Beteiligtsein der Betainform gewertet werden. Tatsächlich fällt das Aniloxid in guter Ausbeute bei der entsprechenden Reaktion mit dem Isothioharnstoff 29b an.

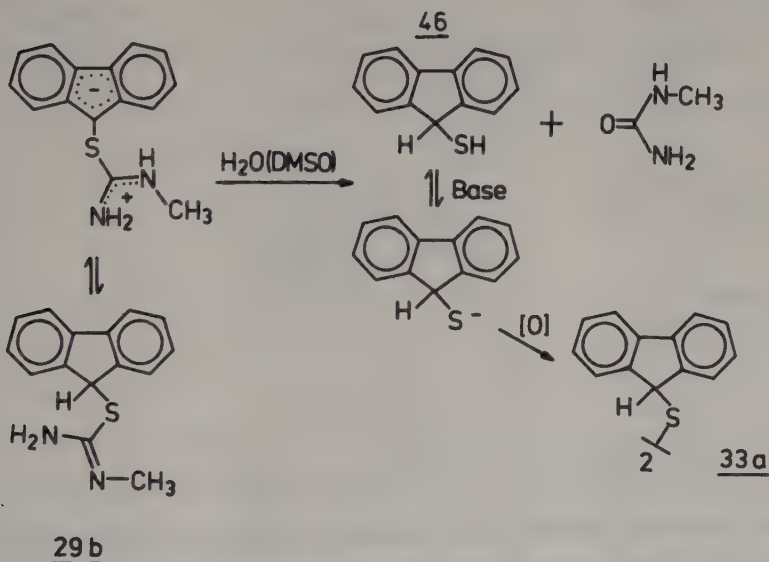


3.2.4.3. UV-Untersuchungen der Hydrolyse

Löst man den Isothioharnstoff 29b in DMSO und registriert fortlaufend in Zeitintervallen (15 - 60 min) bei Raumtemperatur das UV-Spektrum, so ergibt sich folgendes Bild: ein anfangs bei 307 nm sichtbares Maximum verschwindet auf Kosten zwei neu entstehender Maxima bei 327 nm und 358 nm. Ein einem isosbestischen Punkt analoger Schnittbereich der Meßkurven liegt zwischen 310 und 311 nm. Durch unabhängige Messungen im gleichen Lösungsmittel lassen sich diese Maxima folgenden Verbindungen zuordnen:

- 307 nm 9-Fluorenthiol (46) ⁶⁷⁾
 327 nm 9-Fluorenthiolatanion (hergestellt durch
 Versetzen der Thiollösung mit KOH-Rotulis)
 358 nm Bis(9-fluorenyl)disulfid (33a)

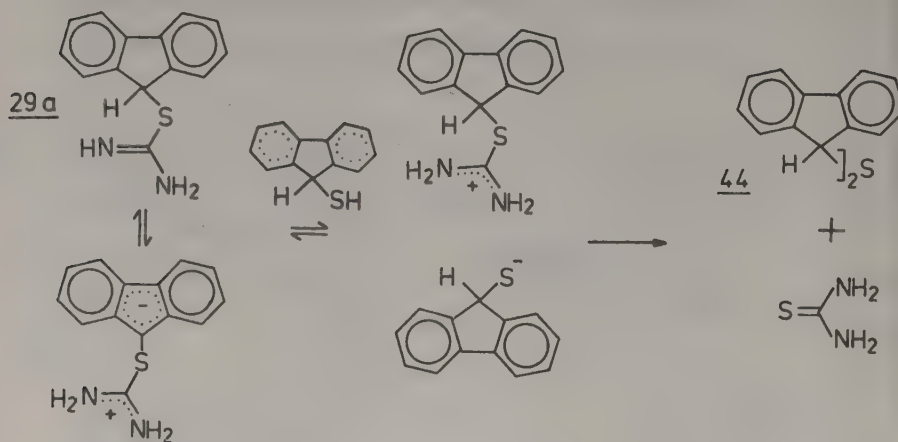
Da diese Verbindungen mit ziemlicher Sicherheit in genetischem Zusammenhang stehen, wird verständlich, warum abgesehen von anderen Reaktionsmöglichkeiten kein exakter isosbestischer Punkt vorliegen kann. Aufgrund dieser und vorheriger Ergebnisse läßt sich nachfolgendes Zerfallsschema aufstellen:



Damit liegt die Schlußfolgerung nahe, daß die bei den anderen Thiocarbonyl-yliden des Fluorens auftauchenden Hydrolyseprodukte auf analogem Wege entstanden sein können bzw. auf hier

67) H.L. Pan und T.L. Fletcher, Chem.Ind. (London),
 546 (1968)

auftretende Zwischenstufen zurückgeführt werden können. So läßt sich beispielsweise das Bis(9-fluorenyl)sulfid (44), das beim Zerfall von 29a in DMF neben Thioharnstoff isoliert werden konnte, als Reaktionsprodukt zwischen dem Thiولاتanion und dem Thiuroniumkation auffassen. Die Entstehung dieses Kations wiederum wäre aus einer Säure-Base-Reaktion des Thiols mit dem Thiocarbonyl-ylid ableitbar.



Diese Reaktionsfolge, die von uns nicht bewiesen wurde, soll in diesem Zusammenhang nur als Möglichkeit gesehen werden, wie sich auf relativ einfache Weise ohne weit hergeholte komplizierte Übergangszustände Zersetzungsprodukte gebildet haben könnten.

3.2.5. Das N,N'-Dimethyl-2-imidazolidinthionium-S-2-nitro-9-fluorenylid: auch nur eine reaktive Zwischenstufe

Der negative Ladungsanteil von Fluoren-yliden läßt sich bekanntlich durch Einführung von Nitrogruppen stabilisieren ³³⁾. Deshalb schien uns zunächst die Synthese eines derartigen Thiuroniumsalzes interessant. Da mit der Silbernitratmethode nicht der gewünschte Erfolg erzielt werden konnte, setzten wir diesmal Silbertosylat in Acetonitril ein. Unter dieser Voraussetzung gelang dann, ausgehend von 9-Brom-2-nitrofluoren ⁶⁸⁾ und 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinthion, die Darstellung des Salzes 47 in genügend hoher Ausbeute.

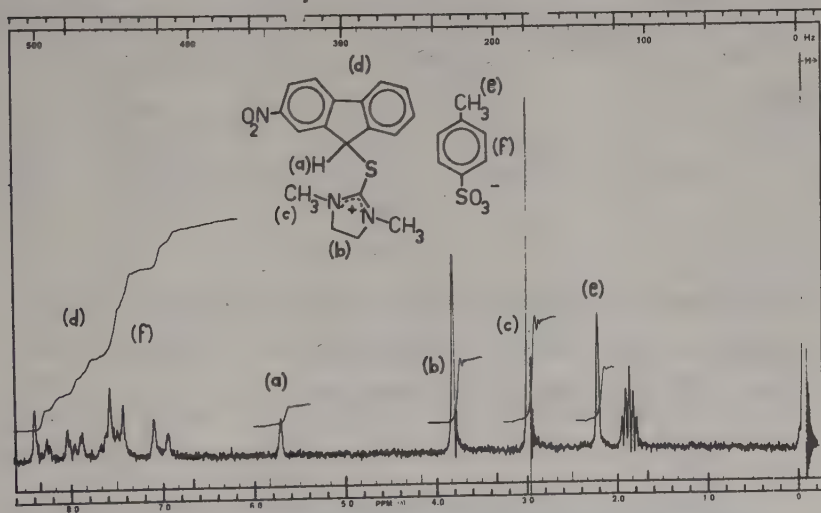
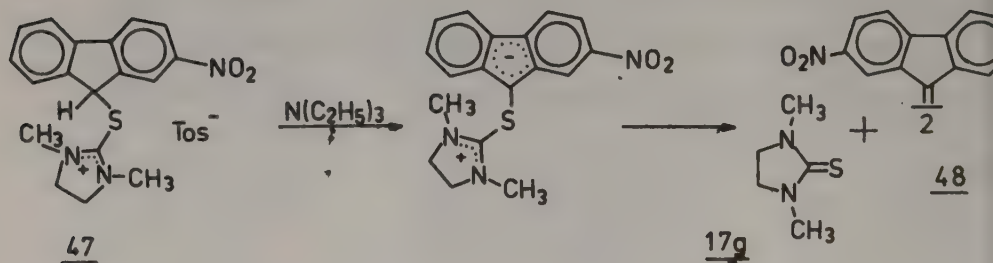


Abb. 9 : ¹H-NMR-Spektrum (CD₃CN) des Thiuroniumsalzes 47

68) R.C. Fuson und H.D. Porter, J.Am.Chem.Soc. 70, 895 (1948)

Bei der anschließenden Deprotonierung, die wieder in wasserfreiem Acetonitril mit frisch destilliertem Triäthylamin vorgenommen wurde, verfärbte sich diesmal die Lösung tiefviolett, um nach einiger Zeit einen hellroten Ton anzunehmen. Offensichtlich war kein bei Raumtemperatur stabiles Thiocarbonylylid entstanden. Wie nicht anders zu erwarten, ergab die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte, daß das bekannte Dimere 48 ^{33,38,69)} und wieder der Thioharnstoff 17g entstanden waren.



Der erwartete Stabilisierungseffekt der Nitrogruppe reichte nicht aus, um die reaktive Zwischenstufe im ^1H -NMR-Spektrum (CD_3CN , -30°C) eindeutig nachzuweisen.

4. Syntheseversuche mit anderen Systemen

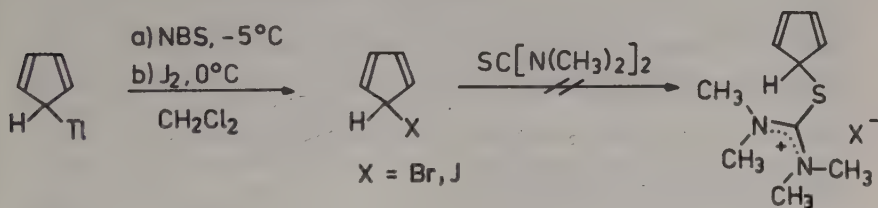
Schließlich möchte ich noch andere Versuche erwähnen, auch wenn sie alle erfolglos verliefen. Bei zufällig optimal gewählten Reaktionsbedingungen und entsprechender Stabi-

69) E. Bergmann, H. Hoffmann und D. Winter,
Chem.Ber. 66, 52 (1933)

lität der Folgeprodukte hätten sie ohne weiteres zu Vorstufen oder der gewünschten Verbindungsklasse selbst führen können. So sollen die folgenden Umsetzungen, die zum Teil präparativ einige Schwierigkeiten boten, auch nur als stichprobenartig vorgenommene Versuche gesehen werden, deren umfassende Beantwortung offensteht.

4.1. Umsetzungen mit Monohalogencyclopentadienen

Durch Einwirkung von N-Brom-succinimid auf Cyclopentadienyl-thallium läßt sich 5-Bromcyclopentadien darstellen ⁷⁰⁾. Gleichzeitiger Zusatz von N,N,N',N'-Tetramethylthioharnstoff sollte zum Thiuroniumsalz 49 führen.



49

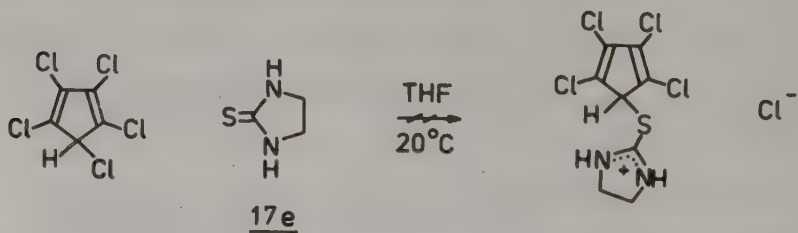
So wurden zunächst der Thioharnstoff und die Thalliumverbindung bei -5°C in Methylenchlorid gelöst bzw. suspendiert. Beim anschließenden Zutropfen von NBS im gleichen Solvens trat sofortige Gelbfärbung ein und nach geraumer Zeit die Bildung eines schwarzen Teeres. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war deutlich zu erkennen, daß der weitaus größte Teil des Thioharnstoffs unverändert vorlag.

70) M. Saunders et al., R. Breslow et al. und E. Wasserman et al., J. Am. Chem. Soc. 95, 3018 (1973)

Mit dem gleichen Resultat verliefen Versuche ausgehend von 5-Jodcyclopentadien ⁷¹⁾ (CH_2Cl_2 , 0°C), die in entsprechender Weise durchgeführt wurden. Vermutlich ist die Cycloaddition der Monohalogen-cyclopentadiene zum jeweiligen Diels-Alder-Produkt eine entscheidende Konkurrenzreaktion. Bekanntlich erhöhen Halogene als Substituenten am Cyclopentadien die Dimerisierungskonstante dieses Prozesses um mehr als den Faktor 10^3 ⁷²⁾.

4.2. Umsetzung mit 1,2,3,4,5-Pentachlorcyclopentadien

Eine andere Möglichkeit, direkt zur Vorstufe des gewünschten Systems zu gelangen, sahen wir in der Umsetzung von einem Thioharnstoff mit 1,2,3,4,5-Pentachlorcyclopentadien. Dieses läßt sich durch Reduktion von Hexachlorcyclopentadien mit Lithiumaluminiumhydrid darstellen ⁷³⁾. Versuchsweise wurde in THF (bzw. ohne Lösungsmittel) 2-Imidazolidinthion (17e) als Reaktionspartner eingesetzt.



71) R. Breslow und J.M. Hoffman Jr., J.Am.Chem.Soc. 94, 2110 (1972)

72) R. Breslow, J.M. Hoffman Jr. und C. Perchonock, Tetrahedron Lett. 38, 3723 (1973)

73) E.T.McBee und D.K. Smith, J.Am.Chem.Soc. 77, 390 (1955)

Bei der Aufarbeitung konnte ich aus der braun-gelb verfärbten Lösung trotz 24stündiger Reaktionsdauer ein Großteil des eingesetzten Thioharnstoffs wieder zurückgewinnen. Auch hier dürfte die Dimerisierung des Pentachlorderivates zum Diels-Alder-Addukt eine wichtige Konkurrenzreaktion darstellen. Außerdem ist Chlor schwerer nucleophil zu substituieren als beispielsweise Brom oder Jod.

5. Diazocyclopentadiene und Analoge als Reaktionspartner

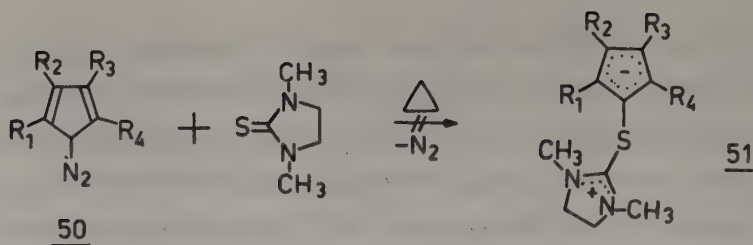
5.1. Umsetzungen mit Diazocyclopentadien und 1-Diazo-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadien

Setzt man eine gewisse Stabilität der Thiocarbonyl-ylide des Typs 51 voraus, so sollten diese direkt auf thermischem oder photochemischem Wege aus Diazocyclopentadienen 50 und Thioharnstoffen zugänglich sein.

Wir verwendeten zunächst nicht-substituiertes Diazocyclopentadien (50a) ⁷⁴⁾ ($R_1=R_2=R_3=R_4=H$), das leicht aus Cyclopentadien und p-Tosylazid ⁷⁵⁾ zu gewinnen ist. Als Reaktionspartner diente 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinthion.

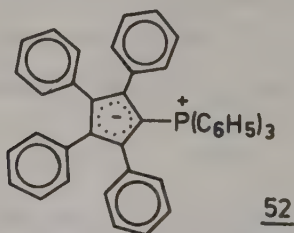
74) M. Regitz und A. Liedhegener, Tetrahedron 23, 2701 (1967)

75) T. Curtius und G. Krämer, J.Prakt.Chem. 125, 303 (1930)



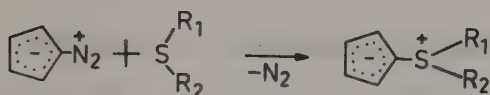
Der geschmolzene Thioharnstoff wurde auf 165°C thermostatisiert und unter ständigem Rühren das Diazocyclopentadien langsam zugetropft. Es entstand sofort unter N_2 -Entwicklung eine braunschwarze Schmiere, deren ^1H -NMR-Spektrum klar zu erkennen gab, daß der Thioharnstoff unverändert vorlag.

Da von substituierten Cyclopentadienen im Endprodukt ohne weiteres eine größere Stabilität zu erwarten war, schien das 1-Diazo-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadien (50b) ^{74,76} ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{C}_6\text{H}_5$) eine geeignete Ausgangsstufe zu sein. Bekanntlich läßt sich hiermit das stabile Phosphonium-ylid 52 darstellen ⁷⁴).



76) K. Ziegler und B. Schnell, Liebigs Ann.Chem. 445, 266 (1925)

Wie schon zuvor konnte auch hier auf thermischem Wege keine gewünschte Reaktion erzielt werden. Photochemische Versuche waren von vorneherein durch folgenden Umstand erschwert: keiner der Thioharnstoffe ist flüssig, so daß unter Normalbedingungen in einer Matrix dieses Reaktionspartners grundsätzlich nicht bestrahlt werden konnte, wie es beispielsweise bei der Synthese von Sulfonium-cyclopentadienyliden möglich war ⁷⁷⁾.



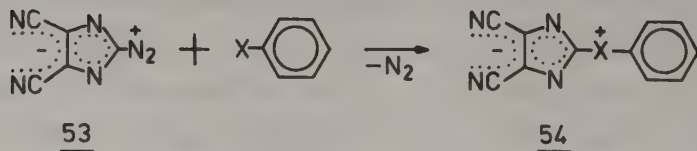
Auf der anderen Seite war die Wahrscheinlichkeit, daß in Lösung das photochemisch erzeugte Carben oder Radikal mit Solvensmolekülen reagierte, extrem groß, was außerdem noch durch die schlechte Löslichkeit der Thioharnstoffe in relativ inerten Lösungsmitteln (aliphatische Kohlenwasserstoffe) begünstigt wurde. Darum war es nicht verwunderlich, daß auch auf diesem Wege (333 nm, CD_2Cl_2) die Bemühungen erfolglos waren.

77) W. Ando, J. Suzuki, Y. Saiki und T. Migita,
J.C.S.Chem.Comm. 11, 365 (1973)

Es ist natürlich nicht völlig ausgeschlossen, daß das gesuchte Thiocarbonyl-ylid intermediär einmal entstanden und wieder zerfallen ist. Diesen Zerfall könnten durchaus die relativ hohen Energiebeträge, die beim Bestrahlen oder Erhitzen übertragen werden, verursacht haben. Im Vergleich dazu ist eine Deprotonierung zur Erzeugung des Thion-ylids auf chemischem Wege (s. Fluorenderivate) wesentlich schonender und damit selektiver in der Wirkung.

5.2. Umsetzungen mit 4-Diazo-3,5-dimethylpyrazol

W.A. Sheppard und O.W. Webster gelang es ausgehend von der Diazoverbindung 53 und verschiedenen Phenylhalogeniden unter anderem Ylide der Struktur 54 darzustellen ⁷⁸⁾.

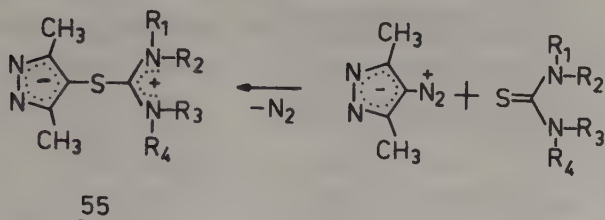


Daher schien es uns einen Versuch wert, diesen Syntheseweg auch bei unseren Problemen anzuwenden. Zunächst einmal setzten wir als Diazokomponente das 4-Diazo-3,5-dimethylpyrazol ⁷⁹⁾

78) W.A. Sheppard und O.W. Webster,
J. Am. Chem. Soc. 95, 2695 (1973)

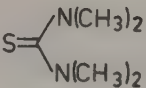
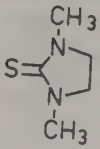
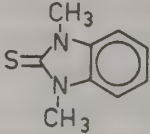
79) H.P. Patel und J.M. Tedder, J. Chem. Soc. 872, 4589 (1963)

ein, welches formal als diazaanaloges Cyclopentadienylsystem angesehen werden kann. Wir hofften daher nach folgendem Reaktionsschema die Thiocarbonyl-ylide 55 zu erhalten.



Die nachstehende Tabelle faßt alle durchgeführten Versuche, Reaktionsbedingungen und Ergebnisse zusammen.

eingesetzter Thioharnstoff	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
	a) Aceton, 2 h, Rückfluß	Rotfärbung der Lösung nach stürmischer N ₂ -Entwicklung; es konnten nachgewiesen werden (MS, ¹ H-NMR): Tetramethylthioharnstoff, Tetramethylharnstoff, 3,5-Dimethylpyrazol
	b) Benzol, 2,5 h, Raumtemperatur	Rotfärbung der Lösung nach N ₂ -Entwicklung; es konnten nachgewiesen werden (¹ H-NMR): Tetramethylthioharnstoff, Tetramethylharnstoff, 3,5-Dimethylpyrazol, 4-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol

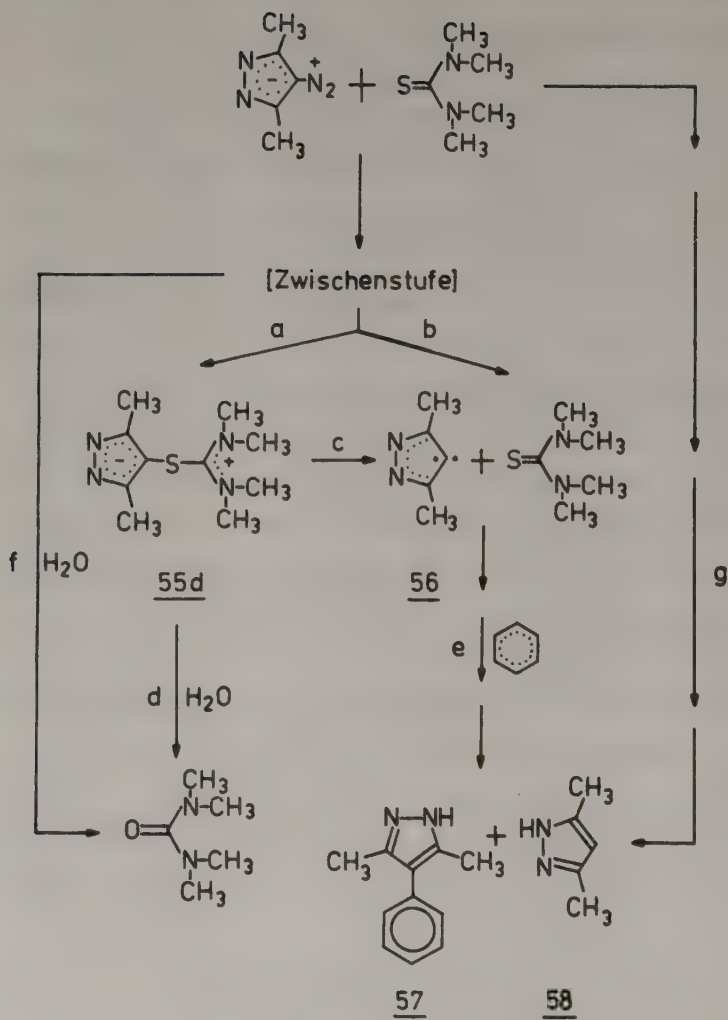
eingesetzter Thioharnstoff	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
	c) Chloroform, 24 h, Raumtemperatur	keine Reaktion
	d) Acetonitril, 48 h, Raumtemperatur	sehr langsame Reaktion; schwache rötliche Verfärbung der Lösung
	e) CD ₃ CN, 15 min. ca. 50° C	Rotfärbung der Lösung nach N ₂ -Entwicklung, dann Aufhellung der Farbe; es konnten nachgewiesen werden (¹ H-NMR): Tetramethylthioharnstoff, Tetramethylharnstoff, 3,5-Dimethylpyrazol; unbekannte Substanz durch Resonanz bei 3,33 ppm (CD ₃ CN)
	a) Chloroform, 12 h, Raumtemperatur	keine Reaktion
	b) Benzol, 2 h, Rückfluß	sehr langsame Reaktion; schwache rötliche Verfärbung der Lösung
	Benzol, 2 h, Rückfluß	praktisch keine Reaktion

Tab. 6

Wie man den Reaktionsergebnissen mit N,N',N,N'-Tetramethylthioharnstoff (Reaktionsbedingungen a), b) und e)) entnehmen kann, muß in diesen Fällen intermediär der Thioharnstoff am Reaktionsgeschehen teilgenommen haben. Wie sonst wäre die Entstehung des Tetramethylharnstoffs erklärbar? Der Arbeitskreis um T. Taguchi hat sich ausführlich mit Reaktionen von 4-Diazo-3,5-dimethylpyrazol in verschiedenen Lösungsmitteln auseinandergesetzt ⁸⁰⁻⁸²). In Anlehnung an diese Arbeiten soll folgendes Schema eine Möglichkeit darstellen, unsere Ergebnisse in Benzol beispielsweise plausibel zu machen.

Einige der postulierten Schritte möchte ich noch näher erläutern. Zunächst einmal wurde eine nicht isolierte Zwischenstufe angenommen. Dies erscheint vor allem im Hinblick auf die Ergebnisse des folgenden Kapitels (s.S. 81) gerechtfertigt. Ob in der Folge dann direkt aus diesem Zwischenprodukt (Reaktionsweg f)) oder möglicherweise über ein intermediäres Betain 55d (Reaktionsweg a) $\longrightarrow$ d)) durch in Spuren vorhandenes Wasser der Tetramethylharnstoff entstanden ist, bleibt ungeklärt. Das gleiche gilt für die Bildung des Diradikals 56 (entweder Reaktionsweg b) oder a) $\longrightarrow$ c)), von dem sich schließlich die Pyrazolderivate 57 (ähnlich einer Gomberg-Bachmann-Reaktion) und 58 über mehrere Stufen

-
- 80) G. Fukatu, Y. Kawazoe und T. Taguchi,
Tetrahedron Lett. 15, 1199 (1973)
- 81) G. Fukatu, Y. Kawazoe und T. Taguchi,
Yakugaku Zasshi 94, 17 (1974)
- 82) G. Fukatu, Y. Kawazoe und T. Taguchi,
Yakugaku Zasshi 94, 23 (1974)



ableiten lassen. Die Annahme, daß am ganzen Reaktionsgeschehen der Thioharnstoff überhaupt beteiligt sein sollte, sehen wir durch folgenden Umstand gerechtfertigt: die oben zitierte japanische Arbeitsgruppe konnte zwar unter anderem die Pyrazole 57 und 58 durch Zersetzung der Diazokomponente in Benzol allein isolieren (Reaktionsweg g)), jedoch erst nach 8-24stündigem Erhitzen. Wir erreichten quantitative Zersetzung dieser Verbindung bei Raumtemperatur innerhalb von 2,5 Stunden.

Zuletzt sei noch einmal auf die Umsetzung des Tetramethylthioharnstoffs in CD_3CN verwiesen (Reaktionsbedingung e)). In diesem Falle ist deutlich im ^1H -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 3,33 ppm zu finden, die unseren Erfahrungen nach entweder vom Zwischenprodukt oder dem Thiocarbonyl-ylid 55 stammen könnte. Eine nähere Charakterisierung gelang jedoch nicht.

5.3. Umsetzungen mit 2-Diazo-4,5-dicyano-2H-imidazol

5.3.1. Thiocarbonyl-ylide eines diazaanalogen Cyclopentadienylsystems

Die nächste Diazoverbindung, die wir vor allem im Hinblick auf die Arbeit von W.A. Sheppard und O.W. Webster ⁷⁸⁾ einsetzten, war das 2-Diazo-4,5-dicyano-2H-imidazol (59). Diese im trockenen Zustand äußerst stoßempfindliche, explosive Substanz läßt sich in guter Ausbeute durch Diazotieren von 2-Amino-4,5-dicyanoimidazol nach einer Patentvorschrift von O.W. Webster darstellen ⁸³⁾. Wegen dieser Eigenschaft setzte

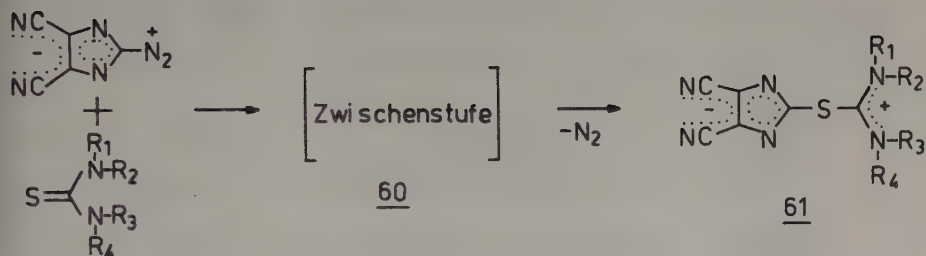
83) O.W. Webster (du Pont de Nemours, E.J., and Co.), US-Patent Nr. 3770764 vom 6. Nov. 1973; C.A. 80, 47996 w (1974)

ich sie generell bei allen Versuchen auf folgende Art und Weise um:

Die in Wasser unlösliche und dort frisch hergestellte Diazokomponente wurde auf einer zuvor gewogenen G 3-Fritte gesammelt, gründlich mit Wasser gespült und über Phosphor-pentoxid am Hochvakuum getrocknet. Nach abermaligem Wiegen wurde sie auf der Fritte mit Acetonitril gelöst und unmittelbar in den Reaktionskolben gesaugt. Jetzt erfolgte die Zugabe der stöchiometrischen Menge Thioharnstoffs.

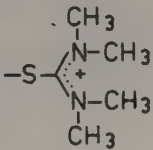
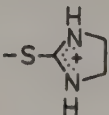
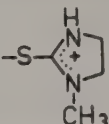
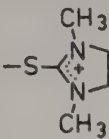
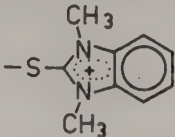
Bei allen durchgeführten Umsetzungen konnten wir folgende interessante Beobachtung machen: setzt man die abgewogene Menge Thioharnstoff in fester, kristalliner Form zu, so kann man in der Regel direkt an seiner Oberfläche eine mehr oder minder heftige N_2 -Entwicklung unter gleichzeitiger Rotfärbung und Erwärmung der Lösung verfolgen. Andererseits ist es auch möglich, daß er sich ohne sichtbare Gasentwicklung auflöst. Dasselbe ist der Fall, wenn man ihn gleich in gelöstem Zustand einsetzt. Dann muß mehr oder weniger stark erwärmt werden, um die Reaktion überhaupt in Gang zu bringen. Dabei ist es von Vorteil, einen Reaktionskolben mit möglichst vielen Rauigkeiten zu verwenden. Denn dort bzw. an der Oberfläche des sich bewegenden Rührfisches setzt bevorzugt die Gasentwicklung ein. Diese Erscheinungen deuten ganz auf eine Oberflächenkatalyse hin.

Trotz eines Reaktionsverhaltens ⁷⁵⁾, das dem des 4-Diazo-3,5-dimethylpyrazol ähnelt, gelang uns in diesem Falle die Synthese erstaunlich stabiler Thiuronium-S-4,5-dicyano-2-imidazolylide 61.



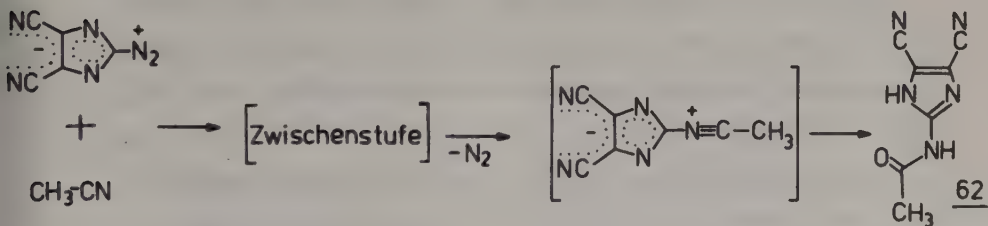
Auf die Charakterisierung der an dieser Stelle aufgeführten Zwischenstufe werde ich später noch detailliert eingehen (s.S.100). In Tabelle 7 sind nähere Einzelheiten der so gewonnenen betainartigen Substanzklasse zusammengefaßt.

Thiocarbonyl-ylid	Reaktionsbedingungen	Schmp. (° C)	Ausbeute in % d.Th.
<u>61a</u>	Acetonitril, Raumtemperatur	> 350	46,0
<u>61b</u>	Acetonitril ca. 50° C	213	48,5
<u>61c</u>	Acetonitril Raumtemperatur	> 350	36,4

Thiocarbonyl-ylid	Reaktionsbedingungen	Schmp. (° C)	Ausbeute in % d.Th.
 61d	Acetonitril Raumtemperatur	210-12	47,6
 61e	Acetonitril 50° C, 0,5 h	251	56,9
 61f	Acetonitril Raumtemperatur	258	47,4
 61g	Acetonitril Raumtemperatur 12 h	223-5	50,4
 61h	Acetonitril Raumtemperatur 12 h	277	39,1

Tab. 7

Wie oben ersichtlich, wurden alle Umsetzungen in Acetonitril durchgeführt. Deshalb verwundert es nicht, daß bei einem oberflächenkatalysierten Ablauf auch das Lösungsmittel selber als Reaktionspartner auftreten kann. Dieser Nebenweg spielte jedoch aufgrund der weitaus größeren Reaktivität der Thioharnstoffe nur eine untergeordnete Rolle und wurde überhaupt nur anlässlich vieler durchgeführter Versuche durch eine im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum immer wieder auftauchende Resonanz bei 2,13 ppm (DMSO-d_6) entdeckt. In einem separaten Ansatz konnte ich diese Verbindung als das 2-Acetylamino-4,5-dicyanoimidazol (62) identifizieren und seine Struktur absichern (EA, MS, IR, $^1\text{H-NMR}$). Seine Entstehung in Acetonitril läßt sich mit folgendem Reaktionsverlauf in Einklang bringen:



Wie die UV-Spektren einiger ausgewählter Vertreter der Thiuronium-S-4,5-dicyano-2-imidazolyliide zeigen, sollte es sich durchweg um farblose Substanzen handeln.

Thiocarbonyl-ylid	$\lambda_{\max}$ (nm)	log ϵ
	Acetonitril	
<u>61a</u>	256,0	4,18
<u>61d</u>	256,5	4,24
<u>61f</u>	255,5	4,22
<u>61g</u>	255,0	4,23
<u>61h</u>	272,5	4,21

Tab. 8

Um so überraschender mag ein Blick in den experimentellen Teil sein, in dem beispielsweise 61a, b und c als feine rötliche Kristalle beschrieben sind. Diese Farbe stammt offensichtlich von praktisch bei jeder dieser Reaktionen in Spuren anfallenden Nebenprodukten (event. Azofarbstoffe), die ich nur in einigen Fällen durch Umkristallisation im Wesentlichen abtrennen konnte (61d und h). Da ihre Anwesenheit weder bei der Elementaranalyse störte, noch bei irgendwelchen spektroskopischen Untersuchungen nachgewiesen werden konnte (^{13}C -NMR, ^1H -NMR, IR, MS, UV: größere Einwaage, größerer Empfindlichkeitsbereich, 400 - 600 nm), habe ich mich nicht näher mit diesem Trennungsproblem auseinandergesetzt, zumal einige DC-Versuche auf Kieselgel fehlschlugen.

Zur Frage der Ladungskompensation in 61 kann nur unter Vorbehalt ein ^1H -NMR-spektroskopischer Vergleich mit Systemen, die eine Thiuroniumstruktur besitzen, herangezogen werden. So ist z.B. auch bei einfachen Thiuroniumsalzen (bei denen kein

intramolekularer Ladungsausgleich möglich ist) die Lage von NH-Protonen lösungsmittel- und konzentrationsabhängig ⁸⁴⁾, da es in Solventien mit guten Donatoreigenschaften (z.B. DMSO) zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken kommt. Auch die Protonenresonanzen N-ständiger Alkylgruppen werden hiervon, wenn auch in geringerem Maße, betroffen. Daher kann selbst im gleichen Lösungsmittel ein Vergleich entsprechender Strukturen große Abweichungen zeigen. Systeme jedoch, die durchalkylierte N-Atome besitzen, können schon eher dazu herangezogen werden. In Tabelle 9 sind einige wenige δ -Werte vergleichbarer Thiuroniumsalze des Fluorens, der Thiuronium-S-4,5-dicyano-2-imidazolylide und des zugehörigen Thioharnstoffs gegenübergestellt (DMSO- d_6 , TMS intern).

Wie man den Verschiebungen besonders im Vergleich mit denen der Thiuroniumsalze des Fluorens entnehmen kann, lassen sie sich durchaus mit einer betainartigen Struktur von 61 vereinbaren.

Eindeutig dagegen sind die Aussagen, die sich den IR-Spektren (KBr) entnehmen lassen. Wertvolle Vergleichsdaten liefern in diesem Zusammenhang die von K.A. Jensen und P.H. Nielsen analysierten Spektren verschiedener Thioharnstoffe und Thiuroniumsalze. Die in ihrer Arbeit verwendeten Bandenbezeichnungen sind übernommen und unter "Allgemeine Bemerkungen" (s.S.135)

84) H. Suhr, Anwendung der kernmagn. Resonanz in der org. Chemie, S. 113, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York 1965

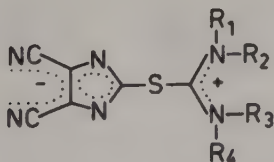
		δ (ppm)		
	R_1		3,21	
	R_2		3,14	
			3,00	$R_1 =$
	R_1	$\frac{CH_3}{CH_2}$	3,09	$R_2 =$
			3,96	
	R_2	$\frac{CH_3}{CH_2}$	3,04	
			3,95	
	CH_3		2,96	
	CH_2		3,46	

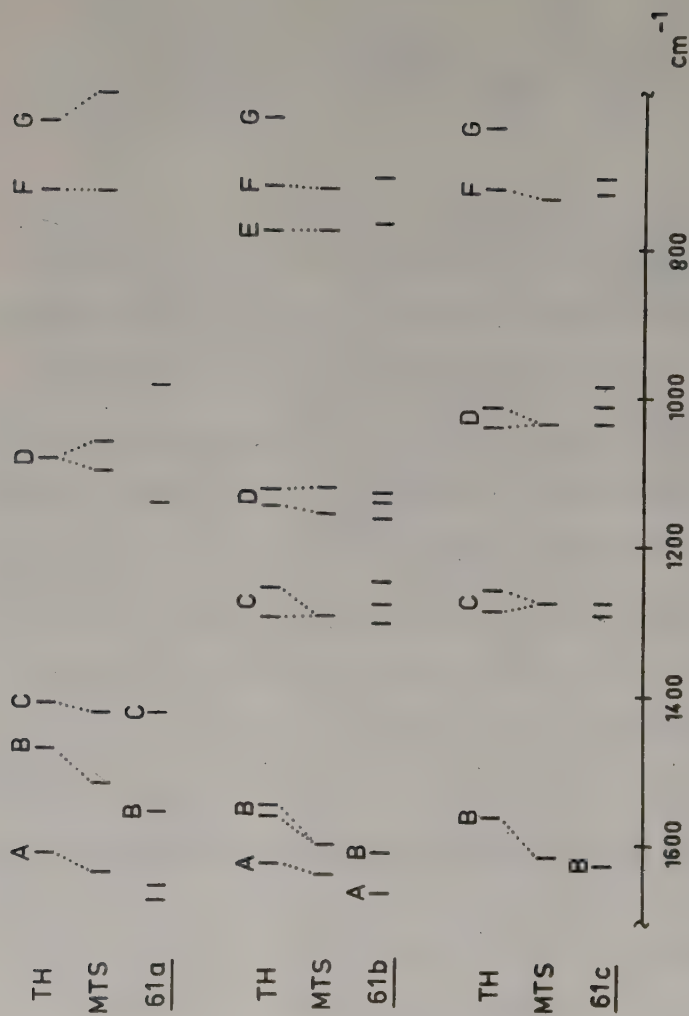
Tab. 9

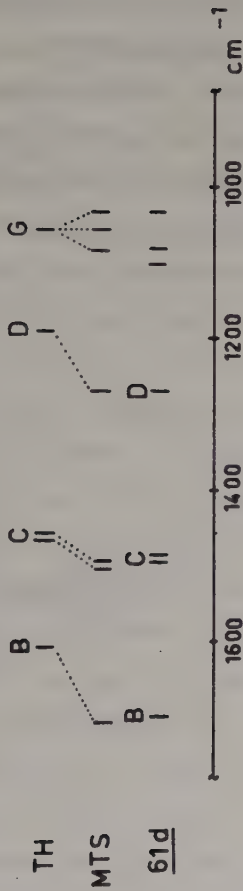
näher erläutert. Die Lage der A- und vor allem der B-Bande ist ein empfindlicher Indikator für das Vorliegen einer ausgeprägten partiellen Doppelbindung, wie sie ein Thiuroniumsystem auszeichnet.



Beide Banden sind verglichen mit den entsprechenden Absorptionen im zugehörigen Thioharnstoff deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dies ist, wenn man sich den Charakter der betreffenden Normalschwingungen vergegenwärtigt, leicht verständlich. In folgender Übersicht sind die in oben zitierter Arbeit untersuchten relevanten Verbindungen mit einigen Thiocarbonyl-yliden der Reihe 61 verglichen worden. Wenn eine exakte Zuordnung zweifelhaft erschien, wurden alle in Frage kommenden Banden mitaufgeführt und eine nähere Kennzeichnung offengelassen. Ebenso wurden die Bandenintensitäten berücksichtigt. Wie vor allem aus der Lage der A- und B-Bande in den Diagrammen deutlich hervorgeht, müssen die Thion-ylide 61 eine Teilstruktur besitzen, die gewöhnlichen Thiuroniumsalzen entspricht. Eine betainartige, mesomere Grenzformel sollte daher den realen Grundzustand am besten beschreiben.







TH = zugehöriger Thioharnstoff

MTS = zugehöriges Methylthiuroniumsalz

Abb. 10 : IR-spektroskopischer Vergleich verschiedener charakteristischer Banden von Thiuroniumsalzen und Thion-yliden der Reihe 61

Durch eine kritische Auswertung der ^{13}C -NMR-Spektren erhofften wir eventuell Hinweise auf eine mögliche Wechselwirkung der Ladungen in diesen Betainen zu bekommen. Daß sie größenordnungsmäßig klein sein sollten, war von vorneherein den bisher vorliegenden spektroskopischen Daten zu entnehmen. Um irgendwelche Effekte besser deuten zu können, wurden in zwei Korrelationsdiagrammen die den Schwefel flankierenden C-Atome der Thiocarbonyl-ylide gegenübergestellt. Dabei wurde in cyclische und nicht-cyclische Thiuroniumsysteme unterteilt, wobei zunehmende diamagnetische Verschiebung der sp^2 -Kohlenstoffatome im Amidiniumteil Ordnungsprinzip war.

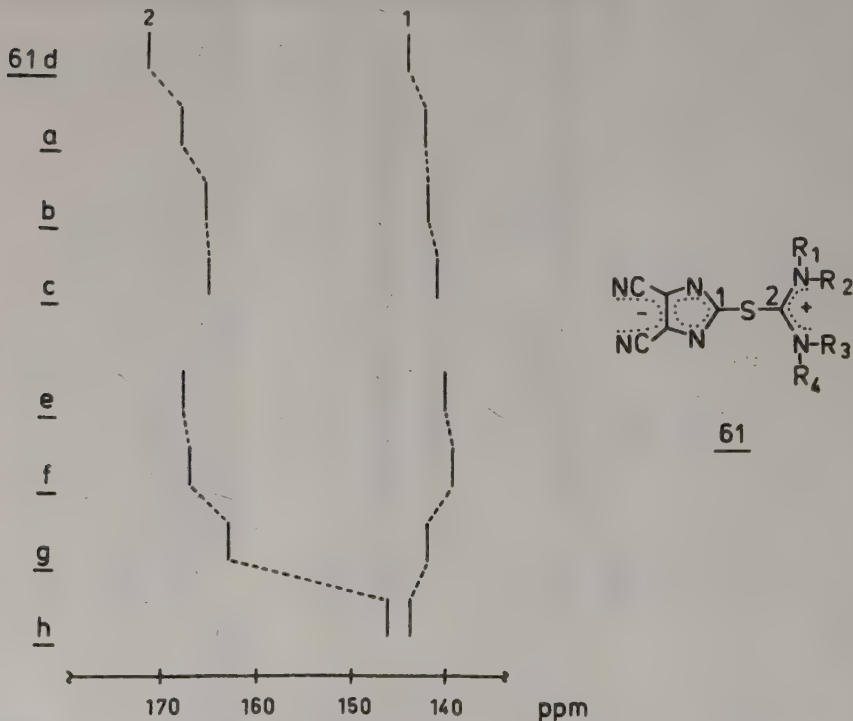


Abb. 11 : Korrelationsdiagramm der zum Schwefel α -ständigen C-Atome in der Thiocarbonyl-ylidreihe 61

Ich möchte zunächst etwas näher auf die chemische Verschiebung der sp^2 -C-Atome in den einzelnen Thiuroniumstrukturen eingehen. Wie schon angedeutet sind grundsätzlich alle Resonanzen verglichen mit denen der zugrunde liegenden Thioharnstoffe deutlich zu hohem Feld verschoben, eine Folge der Abnahme von Bindungsordnungstermen im paramagnetischen Verschiebungsanteil ⁵⁶⁾, wobei letztere eine Zunahme der positiven Ladung überkompensieren. Einige ausgewählte Beispiele sollen das Ausmaß dieses Effektes verdeutlichen.

Größenordnungsmäßig dürfte die Lösungsmittelvariation 2 ppm nicht überschreiten. Vergleicht man zunächst die relativen Verschiebungen der nicht-cyclischen Systeme untereinander, so fällt auf, daß von der Tetramethyl- über die unsubstituierte zur Monomethylform ein deutlicher Verschiebungstrend zu hohem Feld besteht (6,9 ppm), während im N,N'-Dimethylprodukt praktisch kein zusätzlicher Verschiebungsbeitrag mehr geliefert wird. Die einfachste Erklärung hierfür läßt sich in der Donatoreigenschaft der Substituenten sehen ⁵⁷⁾. In der Tetramethylthiuroniumverbindung kommt es durch sterische Hinderung der Methylgruppen zu einer derartigen Verdrillung des Systems, daß die Konjugation mit den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome erschwert wird. So kann der positive Charakter des Carbonyl-C-Atoms nur relativ wenig abgeschwächt werden. In der unsubstituierten Form fällt diese sterische Hinderung fort. Der diamagnetische Verschiebungsanteil einer Methylgruppe kann mit deren Donatoreigenschaften begründet werden, während eine weitere Methylgruppe am anderen N-Atom keinen Effekt mehr

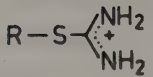
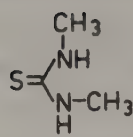
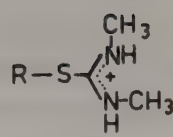
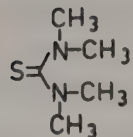
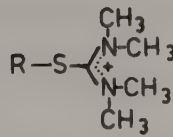
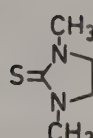
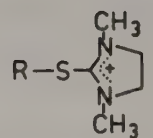
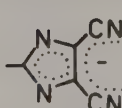
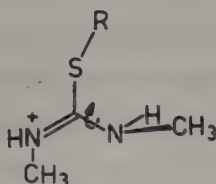
δ (ppm)		δ (ppm)	
185,5 (DMF-d ₇)		168,3 (DMSO-d ₆)	
182,7 (CDCl ₃)		165,2 (DMSO-d ₆)	
194,0 (CDCl ₃)		172,2 (DMSO-d ₆)	
182,9 (CDCl ₃)		163,3 (DMSO-d ₆)	
		R =	

Abb. 12 : Gegenüberstellungen von ¹³C-NMR-Verschiebungen verschiedener Thioharnstoffe und zugehöriger Thiuroniumsalze

zeigt. Denn wenn eine Methylaminogruppe die günstige koplanare Konformation bei stärkstmöglichem Doppelbindungscharakter eingenommen hat, muß automatisch die andere bei größtem Einfachbindungscharakter relativ frei rotieren können und ihr mesomerer Effekt am geringsten sein.



Daß tatsächlich immer nur eine Gruppe rotieren kann (gleichzeitige Rotation um beide CN-Bindungen würde den Verlust der Mesomerieenergie bedeuten), läßt sich aus der Höhe der gefundenen Aktivierungsbarrieren bei N,N'-Diarylthioharnstoffen (ca. 10 - 20 kcal/Mol) folgern ⁸⁵⁾.

In etwas geringerem Maße beobachtet man den gleichen Verschiebungstrend (4,6 ppm) auch bei den cyclischen Thiuroniumstrukturen, wobei ich aus strukturellen Gründen 61h zunächst einmal nicht miteinbeziehen möchte. Außerdem liegen die Resonanzen der diskutierten C-Atome grundsätzlich alle etwas zu höherem Feld verschoben. Zum einen dürfte dies durch die annähernd planare Geometrie verursacht werden, die durch optimale konjugative Wechselwirkung sterische Hinderungsmöglich-

85) H. Kessler und D. Leibfritz, Tetrahedron Lett. 19, 1595 (1970)

keiten von vorneherein stark einschränkt. Zum anderen sind diese Systeme durch die Äthylenbrücke schon zweifach alkyliert.

An dieser Stelle möchte ich noch vergleichsweise die Verbindungen 63 und 64 ⁵⁸⁾ anführen und unseren entsprechenden Strukturen gegenüberstellen. Dies soll im Hinblick auf die absolute Resonanzlage der diskutierten C-Atome geschehen und zur Beurteilung der eingangs erwähnten möglichen intramolekularen Ladungskompensation herangezogen werden.

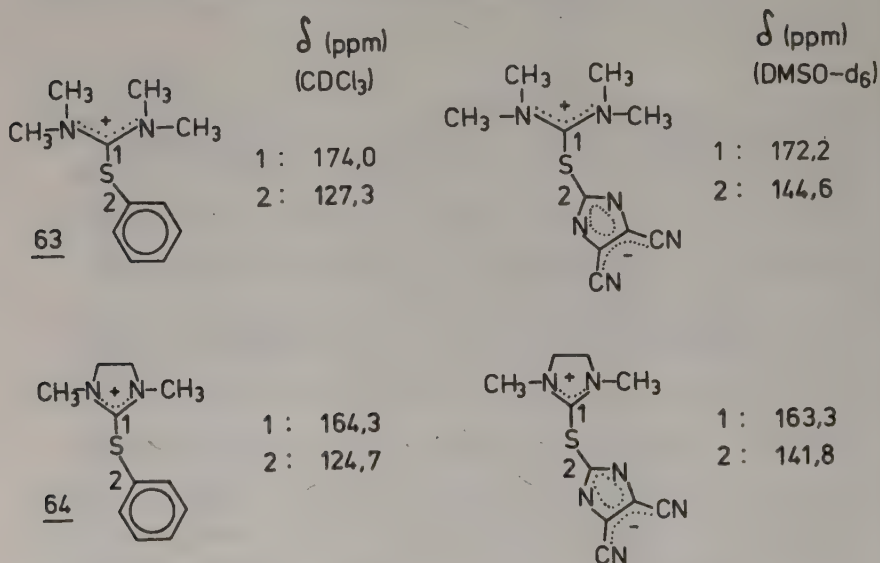


Abb. 13 : Gegenüberstellung von ¹³C-NMR-Verschiebungen analoger Thiuroniumsysteme

Auch wenn man außerdem noch die Lösungsmittelabhängigkeit der Thiocarbonylkohlenstoffresonanzen (C-1) - je polarer das Lösungsmittel, desto paramagnetischer die Verschiebung - berücksichtigt, so kann man dennoch gute Übereinstimmung feststellen.

Der exponierte δ -Wert in 61h bei wesentlich höherem Feld ist auf die dortigen Delokalisationsmöglichkeiten im aromatischen Benzimidazoliniumsystem zurückzuführen.

Mit diesem Beispiel möchte ich jetzt zur Diskussion des anderen zum Schwefel α -ständigen C-Atoms (C-2) im anionischen Teil übergehen. Bei 61h weisen nämlich beide Atome mit 144,0 ppm und 146,3 ppm recht ähnliche Verschiebungen auf. Ein Vergleich mit analogen Daten der von R.J. Pugmire und D.M. Grant ⁸⁶⁾ untersuchten Kationen bzw. Anionen des Imidazols und Benzimidazols zeigt, daß ähnliche geringfügige Verschiebungsunterschiede immer dann beobachtet werden, wenn die formalen Ladungen in mesomeriestabilisierten, aromatischen Systemen delokalisiert sind.

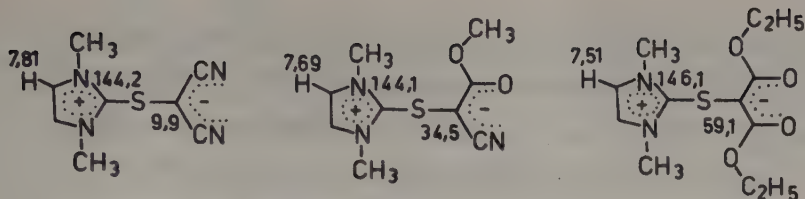
So plausibel auch die Gründe zu sein scheinen, mit denen sich die Verschiebungstendenzen des Carbonyl-C-Atoms im kationischen Teil erklären ließen, so weitaus undurchsichtiger werden die Verhältnisse im anionischen Teil. Den Korrelationsdiagrammen (vgl. Abb. 11) kann man entnehmen: während in den nicht-cyclischen Thiuroniumsystemen beide Nachbarzentren des

86) R.J. Pugmire und D.M. Grant, J.Am.Chem.Soc. 93, 1880 (1971)

Schwefels synchron diamagnetisch verschoben werden, beobachtet man mit einer Ausnahme in den Fünfringstrukturen eine gegenläufige Tendenz. Aufgrund der nicht vorhersagbaren wechselseitigen Kompensationsmöglichkeiten von Ladungs- und Bindungsordnungstermen im paramagnetischen Verschiebungsanteil muß eine Deutung dieses Phänomens ohne ein korrelierendes Rechenverfahren Spekulation bleiben.

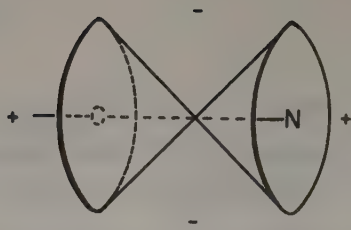
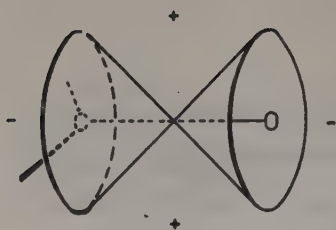
In diesem Zusammenhang möchte ich eine interessante Tatsache erwähnen. Betrachtet man die δ -Werte der entsprechenden Zentren in den Verbindungen 63 (127,3 ppm) und 64 (124,7 ppm) und vergleicht sie mit den Verschiebungen in unseren Systemen (144,6 ppm, 141,8 ppm), so läßt sich der gleiche Trend erkennen. Da es sich aber einmal um Strukturen mit und einmal ohne partielle negative Ladung handelt, dürften die Ursachen des oben erwähnten Phänomens, zufällige Übereinstimmung einmal ausgeschlossen, nicht in der Existenz einer derartigen Teilladung zu suchen sein. An dieser Stelle möchte ich ergänzend auf eine Untersuchung von A.J. Arduengo und E.M. Burgess hinweisen ⁸⁷⁾. Offensichtlich läßt sich eine Korrelation zwischen dem Grad der Entschirmung der betreffenden Protonen, verursacht durch den induzierten diamagnetischen Ringstrom, und dem Grad der Abschirmung des zum Schwefels α -ständigen C-Atoms im anionischen Teil erkennen, was sie an ausgewählten ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR- δ -Werten von folgenden Thion-yliden demonstrieren.

87) A.J. Arduengo und E.M. Burgess, J.Am.Chem.Soc. 98, 5021 (1976)



Dies kann auf eine Ladungswechselwirkung über den Schwefel hinaus zurückgeführt werden. Das andere α -ständige C-Atom im kationischen Teil wird dagegen deutlich sichtbar kaum beeinflusst. Da der hier beobachtbare Ringstromeffekt am Proton in ^{13}C -Dimensionen übertragen (^1H -Verschiebungsskala von 10 ppm $\hat{=}$ ^{13}C -Verschiebungsskala von 200 ppm) nur 6,0 ppm ausmacht, könnte ein falscher Eindruck der Größenordnung einer Ladungswechselwirkung entstehen, wenn man lediglich das anionische Zentrum mit einer Verschiebungsdifferenz von 49,2 ppm betrachtet. Die Meßwerte werden allerdings schon verständlicher, wenn man berücksichtigt, daß ^{13}C -Resonanzen in ihrer chemischen Verschiebung stark durch solche direkt an sie gebundene Gruppierungen beeinflusst werden, die ausgeprägte Anisotropiekegel besitzen. Zur Erläuterung sind die hier relevanten örtlichen Magnetfelder skizziert worden⁸⁸⁾, während dieser Effekt an anderen Vergleichssubstanzen demonstriert wird.

-
- 88) L.M. Jackman und S. Sternhell, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, 2. Auflage, S. 88 u. 93, Pergamon Press, Oxford-New York-Toronto-Sydney-Braunschweig, 1972



15,4	89) 0,3	90) 20,8	91) + diamagnetisch
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-CN}$	$\text{CH}_3\text{-C}(=\text{O})\text{OH}$	- paramagnetisch
15,9	117,7	176,9	

Die Autoren zeigen weiter, daß offensichtlich keine Übereinstimmung zwischen nach der Karplus-Pople-Beziehung des paramagnetischen Verschiebungsanteils berechneten Bindungsordnungstermen (P_{ij}) bzw. Ladungsordnungstermen (P_{ii}) und der chemischen Verschiebung des Thiocarbonyl-C-Atoms besteht, aber eine Korrelation mit dem Ausdruck $P_{ij}S_{ij}$ (S_{ij} = Überlappungsintegral) zu finden ist, was sie in einer Gegenüberstellung nachfolgender Systeme verdeutlichen.

Verbindung	δ_a (ppm)	$P_{ij}S_{ij}$
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{C}_a = \text{S}$	193,9	0,1446
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{C}_a^+ \text{SC}^-(\text{CO}_2\text{Et})_2$	180,8	0,1076
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}_a^+ \text{SMe J}^-$	174,5	0,0684

Tab. 10

- 89) G.C. Levy und G.L. Nelson, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, S. 40, Wiley-Interscience, New York-London-Sydney-Toronto, 1972
- 90) E. Breitmaier und W. Voelter, ^{13}C NMR Spectroscopy, S. 168, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1974
- 91) E. Breitmaier und W. Voelter, ^{13}C NMR Spectroscopy, S. 162, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1974

Dieser Ausdruck $P_{ij}S_{ij}$ kann qualitativ als Maß für die Stärke einer partiellen C-S-Doppelbindung angesehen werden. Und wie aus obigen Werten von den Autoren auch gefolgert wird, sollte eine derartige Bindung ein stabilisierender Faktor für die diskutierten Thiocarbonyl-ylidstrukturen sein. Auch die Tatsache, daß in Thiuroniumsalzen eine höhere Rotationsbarriere vorliegen sollte als in Thioharnstoffen ⁹²⁾, widerspricht obigen $P_{ij}S_{ij}$ -Werten nicht, da die Ursache hierfür lediglich in der sterischen Hinderung zu sehen ist.

Alle Meßergebnisse zusammenfassend möchte ich auf folgendes aufmerksam machen: wir beobachten bei großer Variation der Thiuroniumteilstruktur (nichtcyclisch bis cyclisch aromatisch) eine Verschiebungsdifferenz des Thiocarbonylkohlenstoffatoms von 25,9 ppm, während das andere zum Schwefel α -ständige C-Atom nur um 5,0 ppm variiert bei identischer aromatischer Iartialstruktur. Die oben zitierte Arbeitsgruppe findet durch wechselnde Substitution große Verschiebungsdifferenzen am anionischen Zentrum ($\Delta \delta = 49,2$ ppm), während der Effekt im identischen aromatischen Kation nur klein ist ($\Delta \delta = 2,0$ ppm). Diese Gegenüberstellung soll verdeutlichen, daß zum einen auch im Hinblick auf alle anderen Untersuchungsergebnisse eine Ladungswechselwirkung im Grundzustand größenordnungsmäßig nur klein sein wird, und zum anderen die hier vorliegenden Systeme mit jeweils aromatisch stabilisierten Teil-ladungen nicht unbedingt die geeignetsten sein dürften, diese

92) H. Kessler und H.O. Kalinowski, Angew.Chem. 82, 666 (1970)

Problemstellung anzugehen. Denn jede ernsthaftere Wechselwirkung etwa im Sinne eines tetravalenten Schwefels wird von vorneherein einen Verlust an Mesomerieenergie nach sich ziehen und schon aus diesem Grunde erschwert.

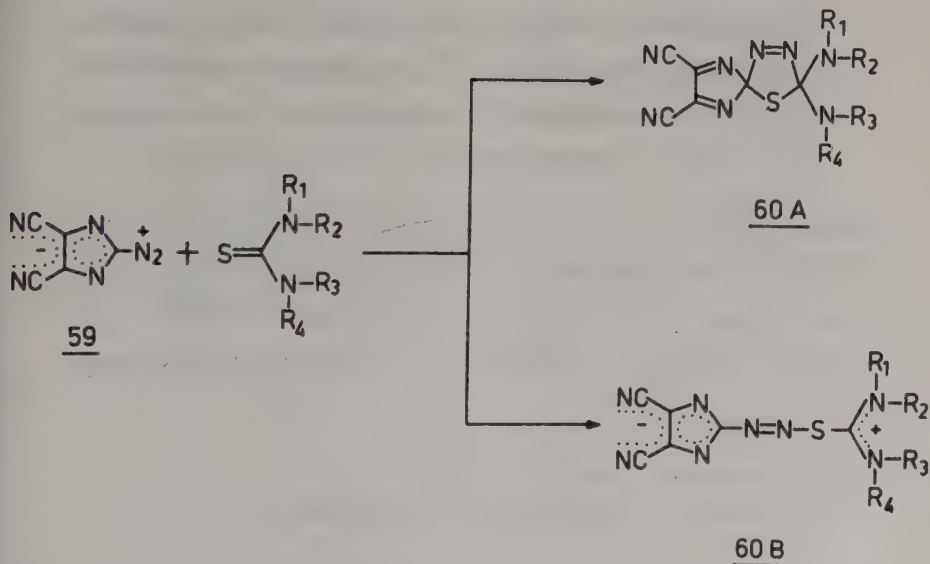
5.3.2. Isolierbare Zwischenstufen dieser Reaktion und ihre spektroskopischen Befunde

Bei der Synthese der Thion-ylide 61 war je nach gewählter Reaktionstemperatur schon verschiedentlich die intermediäre Bildung eines gelben, feinen Niederschlages aufgefallen, der sich jedoch bei beginnender N_2 -Entwicklung wieder auflöste. Natürlich lag die Vermutung nahe, daß es sich dabei um ein Primärprodukt handeln könnte, über das die eigentliche Thio-carbonyl-ylidbildung erst erfolgte. Damit stand fest, daß es eine reizvolle Aufgabe sein mußte, diese Zwischenstufe abzufangen und durch ihre Strukturaufklärung einen näheren Einblick in den tatsächlichen Reaktionsverlauf zu bekommen. Der erste Schritt dieses Unterfangens gelang in den meisten Fällen problemlos schon durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur. In folgender Übersicht sind einige nähere Einzelheiten zusammengefaßt. Die alphabetische Kennzeichnung entspricht dabei der bei den Thion-yliden 61 gewählten Reihenfolge (s.S. 81).

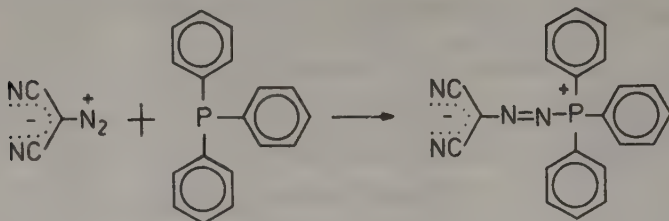
Zwischenstufe	Reaktionsbedingung	Schmp. (° C)	Ausbeute in % d.Th.
<u>60a</u>	Acetonitril, 0° C, 0,5 h	142 (Zers.)	89,1
<u>60b</u>	s.o.	145 (Zers.)	94,0
<u>60c</u>	s.o.	115-117 (Zers.)	92,7
<u>60d</u>	s.o.	84 (Zers.)	79,7
<u>60f</u>	s.o.	146 (Zers.)	24,6

Tab. 11

Der zweite Schritt dagegen brachte mehr Probleme mit sich. Zwei Strukturen schienen uns die wahrscheinlichsten zu sein. 60 A als 1,3-dipolares Additionsprodukt und 60 B als "Kuppelungsprodukt".



Ein zu letzterem analoges System wird z.B. von E. Ciganek beschrieben, der es aus Dicyanodiazomethan und Triphenylphosphin synthetisieren konnte ⁹³⁾:



Zunächst möchte ich auf die Massenspektren der Zwischenprodukte 60 eingehen. Sie zeichnen sich durch folgende gemeinsame Merkmale aus:

- 1) Generell fehlte das erwartete Signal des Molekülions (M_Z^+). Diesem am nächsten kam das Molekülion $\frac{m}{e}$ der Thiocarbonyl-ylide 61 ($M_Z^+ - 28$).
- 2) Die Bruchstücke größter Intensität waren die Signale der jeweiligen Thioharnstoffe. Außerdem war verschieden intensiv (1 % - 25 %) das Molekülion der Diazoverbindung 59 auszumachen.

Massenspektrometrische Untersuchungen auf der Basis der Feld-desorption lieferten das gleiche Resultat. Diese Ergebnisse wurden von uns als Anzeichen relativer Instabilität bzw. ausgeprägten salzartigen Charakters der untersuchten Substanzen gewertet.

93) E. Ciganek, J.Org.Chem. 30, 4198 (1965)

Sämtliche spektroskopischen Methoden, die in Lösung zur Anwendung kamen, sollten sich als äußerst ungeeignet erweisen. Denn wenn die Verbindungen der Reihe 60 in irgendwelchen Solventien in Lösung gingen, so erfolgte äußerst heftige spontane N_2 -Entwicklung, die ohne weiteres den gesamten Inhalt eines Meßröhrchens hinausbefördern konnte. Damit war die in diesem Falle so geeignete ^{13}C -NMR-Methode von vorneherein ausgeschlossen. Denn mit ihrer Hilfe hätte eventuell sofort entschieden werden können, welche Struktur vorliegt, da die der Azogruppierung und dem Schwefel benachbarten C-Atome einmal sp^3 - (60 A) im anderen Falle sp^2 -Charakter (60 B) haben mußten.

Lediglich ein einziges Mal konnte ich in Lösung einen spektroskopischen Teilerfolg erzielen. Nach vielen Versuchen und Verbrauch nicht unbedeutender Mengen CD_3CN war im 1H -NMR-Spektrum (die Ausgangskomponenten wurden getrennt gelöst und direkt in das NMR-Röhrchen filtriert) bei 3,15 ppm ein gerade verschwindendes Signal zu verfolgen, daß bei diesem Experiment der Zwischenstufe 60d zugeordnet werden sollte. Diese Resonanz lag damit dem Betain 61d (3,14 ppm) gegenüber geringfügig paramagnetisch verschoben und konnte durchaus mit einer so polaren Struktur wie 60 B in Einklang gebracht werden.

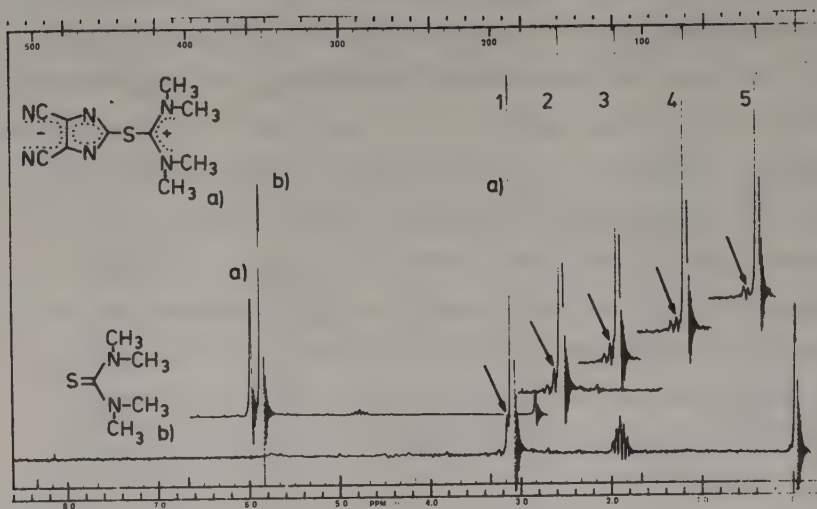
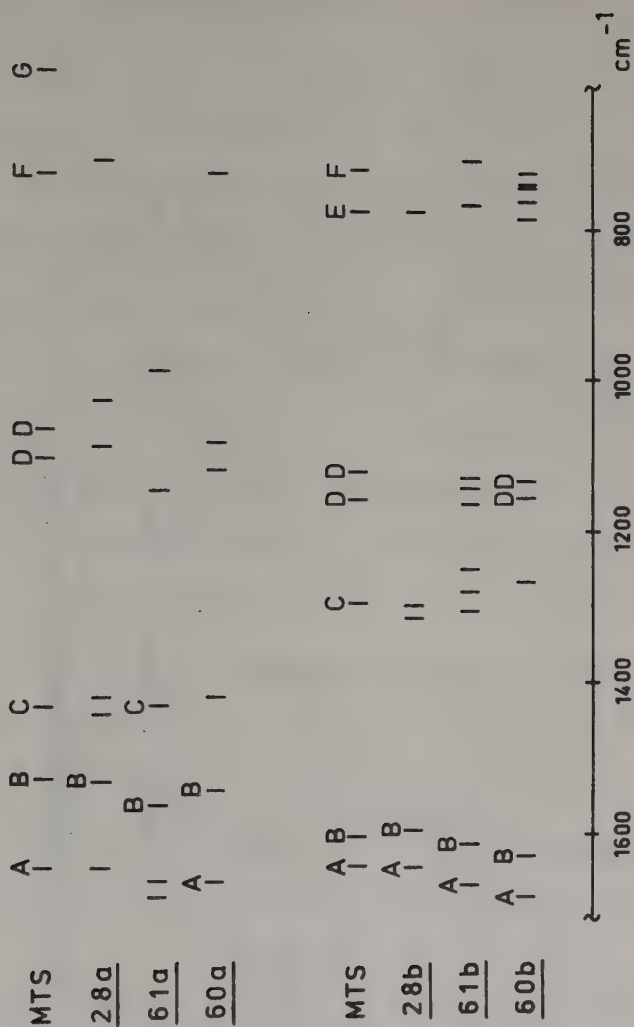
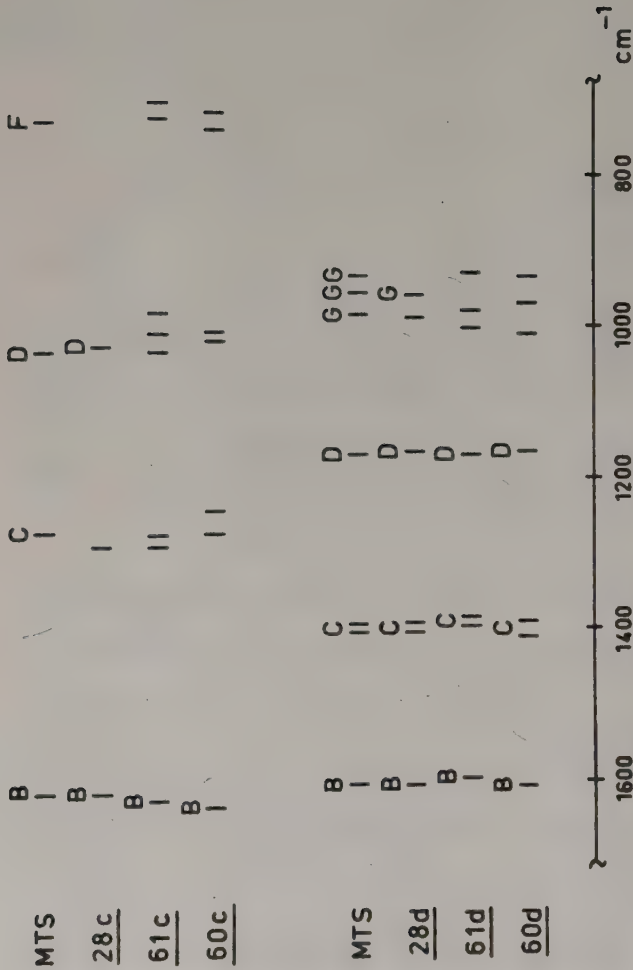


Abb. 14 : ^1H -NMR-spektroskopischer Versuch des Nachweises von **60d** (CD_3CN). Die Messungen 1-5 erfolgten in einem Abstand von ca. 4,5 Minuten.

Somit mußte gezwungener Maßen die Schwingungsspektroskopie die Methode der Wahl darstellen. Denn in festem, trockenem Zustand sind die Verbindungen **60** ausnahmslos stabil und lassen sich erstaunlicherweise ohne zu explodieren mit KBr verpressen. Außerdem stehen mit anderen (in vorliegender Arbeit) untersuchten Systemen, deren Struktur zweifelsfrei geklärt ist, geeignete Vergleichssubstanzen zur Verfügung. Zusätzlich wurden, wie schon im vorangehenden Kapitel, die von K.A. Jensen und P.H. Nielsen analysierten Spektren verschiedener Thiuroniumverbindungen mit herangezogen. Folgende Diagramme sollen die Beweisführung an den Beispielen **60a** - **d** veranschaulichen.





MTS = zugehöriges Methylthiuroniumsalz

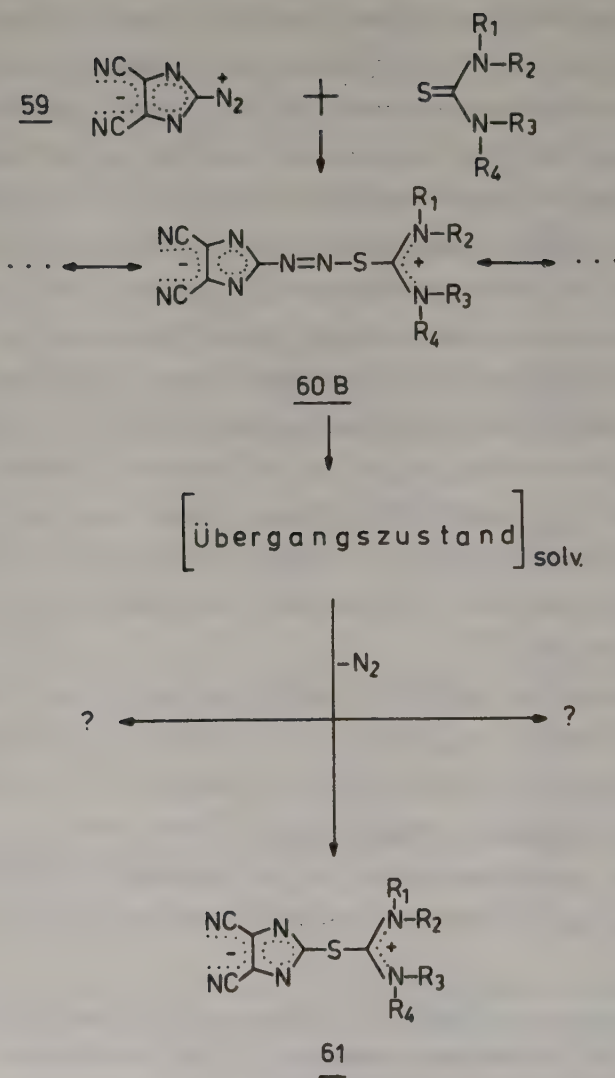
Abb. 15 : IR-spektroskopischer Vergleich charakteristischer Banden von verschiedenen Thiuroniumsystemen und abgefangenen Zwischenstufen der Reihe 60

Wie schon zuvor wurden auch hier bei der Zuordnung die Bandenintensitäten berücksichtigt und bei auftretendem Zweifel alle in Frage kommenden Absorptionen ohne nähere Kennzeichnung mitaufgeführt. Die gute Übereinstimmung mit Systemen ausgeprägten Thiuroniumcharakters weist somit auf eine betainartige Struktur wie 60 B hin. Vor allem die Lage der einzelnen A- und B-Banden, die, wie schon erläutert, empfindlich auf das Vorliegen von partiellen CN-Doppelbindungen reagieren, bekräftigen diesen Sachverhalt. Die Streckschwingung $\nu_{N=N}$ konnte nicht eindeutig identifiziert werden, da in diesem Absorptionsbereich (ca. $1500 - 1400 \text{ cm}^{-1}$) neben den Streckschwingungen des aromatischen, diazaanalogen Cyclopentadienylsystems noch die Beugeschwingungen von Methylgruppen und teilweise die C-Banden liegen (60a und c). Zusätzlich erschwerend wirkt sich hier noch die zu erwartende mittlere bis schwache Intensität dieser Normalschwingung bzw. das Vorliegen einer möglichen cis- und trans-Konfiguration aus ⁹⁴⁾.

Abschließend sei noch an die gelbliche Farbe aller Zwischenstufen 60 erinnert, die, wenn sie nicht durch in Spuren mitgefällte Nebenprodukte verursacht wird, ebenfalls mit einer an Me ocyanine erinnernde Struktur 60 B vereinbar wäre.

Aufgrund dieser Ergebnisse läßt sich ein dem tatsächlichen Reaktionsablauf vielleicht nahekommendes Schema entwickeln,

94) H.J. Hediger, Methoden der Analyse in der Chemie, Band 11, Infrarotspektroskopie, S. 108, Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt/Main 1971



daß verständlich machen würde, warum die Ausbeute an den Betainen 61 nicht entscheidend höher liegt. Die Zwischenstufe 60 B besitzt nämlich noch keine ausgebildete S-C-Bindung mit dem Kohlenstoffatom des Imidazolsystems, und während der N₂-Abspaltung im solvatisierten Übergangszustand können andere Reaktionen konkurrieren (in einem anderen Lösungsmittel mag das durchaus anders sein). Daß offensichtlich keine Δ^3 -1,3,4-Thiadiazolinstrukturen 60 A entstanden sind, wie dies bei anderen ähnlichen Umsetzungen der Fall ist ⁹⁵⁾, mag vielleicht prinzipiell daran liegen, daß wir es hier dazu im Gegensatz bei den Thioharnstoffen mit Thiocarbonylverbindungen zu tun haben, die ausgesprochene Donatorgruppierungen enthalten. Denn dadurch sollte das Thiocarbonylkohlenstoffatom bei einer 1,3-dipolaren Cycloaddition schon schwieriger nucleophil angreifbar sein.

6. Thiuronium-S-cyclopentadienylide

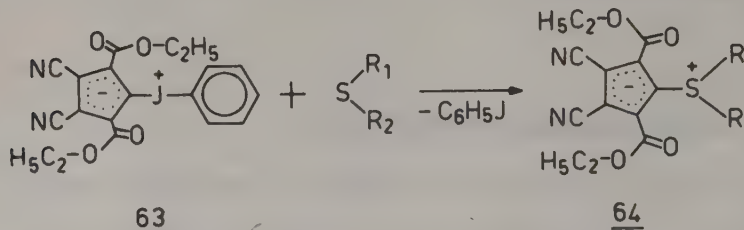
Alle bisher erfolgreich verlaufenden Umsetzungen lehrten uns, daß wir auch bei einem reinen Cyclopentadienylsystem als Stabilisator des anionischen Zentrums in den gesuchten Thiocarbonyl-yliden nur dann genügende Stabilität erwarten konnten, wenn durch entsprechende Gruppierungen ausreichende Delokalisationsmöglichkeiten geboten wurden. Außerdem darf vor

95) R.M. Kellog, Tetrahedron 32, 2165 (1976)

allein in dieser Teilstruktur am zum Schwefel α -ständigen C-Atom die Elektronendichte im obersten besetzten MO nicht zu groß werden. Nitrilgruppen als Substituenten z.B. sollten dies ermöglichen.

6.1. Ein Jodonium-ylid als Cyclopentadienylüberträger

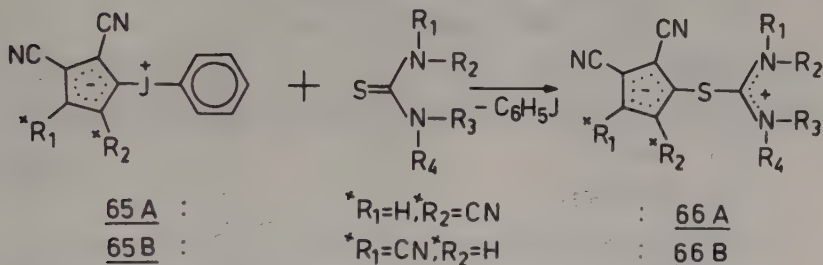
Es waren vor allem zwei Arbeiten, die uns im Hinblick auf die Synthesemöglichkeiten einen geeigneten Weg zu bieten schienen. Aus dem Phenyljodonium-dimedonylid (10) und Thioharnstoff konnten, wie eingangs schon erwähnt, G.F. Koser und Shwn-Meei Yu das Thion-ylid 11 darstellen (s.S. 3), während K. Friedrich und W. Amann ⁹⁶⁾, ausgehend von dem Jodonium-ylid 63 und verschiedenen Sulfiden, zu S-Yliden der Struktur 64 gelangten.



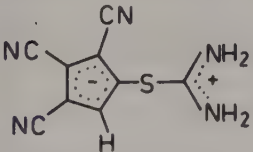
Letztere beschreiben auch erstmals die Synthese einer Reihe neuer Jodonium-ylide. Für uns von besonderem Interesse waren die Ylide 65 A und 65 B, die sich aus dem Kalium-1,2,3-

96) K. Friedrich und W. Amann, Tetrahedron Lett. 38, 3689 (1973)

tricyanocyclopentadienylid (bzw. Kalium-1,2,4-tricyanocyclopentadienylid) ⁹⁷⁾ und Phenyljodosodiacetat gewinnen lassen ⁹⁸⁾. Diese schienen uns daher auch geeignete Überträger von Cyclopentadienylsystemen auf Thioharnstoffe zu sein, wie es das nachfolgende Reaktionsschema verdeutlicht.

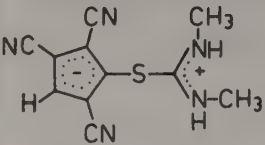
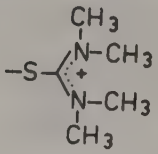
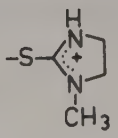
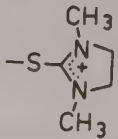


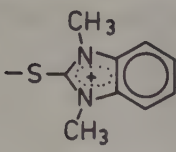
Tatsächlich gelang es uns so mit unterschiedlichem Erfolg die Thion-ylide 66 A bzw. 66 B darzustellen. Nähere Synthesbedingungen sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt.

Verbindung	Reaktions- bedingung	Schmp. (° C)	Ausbeute in % d.Th.
 * H ₂ O . <u>66 Ba</u>	Acetonitril 65° C, 24 h	266-8	8,2

97) O.W. Webster, J.Am.Chem.Soc. 88, 3046 (1966)

98) An dieser Stelle möchten wir Herrn Doz. Dr. K. Friedrich für die Zusendung einer genauen Arbeitsvorschrift vor einer Veröffentlichung der experimentellen Details herzlich danken.

Verbindung	Reaktions- bedingung	Schmp. (° C)	Ausbeute in % d.Th.
 <u>66Ac</u>	Chloroform/ Aceton (3/2), Raumtempera- tur, 3 d	258-9	40,3
 <u>66Ad</u>	Dioxan, 65° C, 15 min	186	45,7
 <u>66Af</u>	Chloroform Raumtempera- tur, 48 h	184-5	49,4
 <u>66Ag</u>	Acetonitril 65° C, 24 h	218-20	1,5

Verbindung	Reaktions- bedingung	Schmp. (° C)	Ausbeute in % d.Th.
 <u>66Ah</u>	Chloroform Raumtempera- tur, 24 h	290-1	75,0

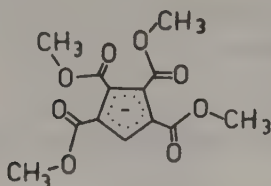
Tab. 12

Folgende Umstände wirkten sich bei all diesen Reaktionen erschwerend aus: je polarer das Lösungsmittel war, desto langsamer verliefen die Reaktionen und bei desto höherer Temperatur mußten sie durchgeführt werden. Unter diesen Bedingungen war vor allem über einen längeren Zeitraum hin die eingesetzte Jodoniumverbindung nicht genügend stabil, so daß bei der anschließenden Aufarbeitung die Isolierung des Endproduktes nicht immer ganz einfach verlief.

6.2. Die neuen Thiocarbonyl-ylide: betainartige Strukturen

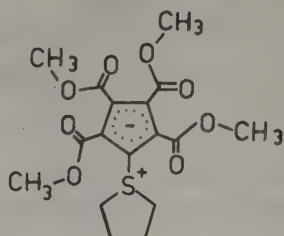
Vergleicht man die Elektronenspektren (Acetonitril) einiger Thiocarbonyl-ylide der Reihe 66 A mit denen der zugehörigen S-Methylthiuroniumsysteme bzw. der zugrunde liegenden Cyclopentadienylanionen und berücksichtigt die einzelnen Bandenlagen und Schultern neben ihren Intensitäten, so findet man

weitgehende Übereinstimmung. Dies deutet auf das Vorliegen ähnlicher Elektronenanordnungen hin. Die gleiche, theoretisch weniger zu erwartende Beobachtung machte schon G. Seitz ⁹⁹⁾ bei der Gegenüberstellung der UV-Spektren (Methanol) von 67 und 68.



67

$\lambda_{\max}$ (log ϵ): 300 (4,20)
264 (4,69)

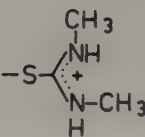
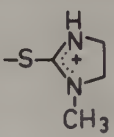
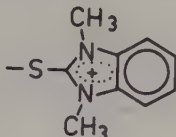
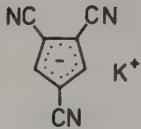


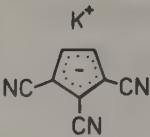
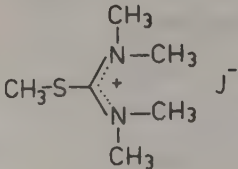
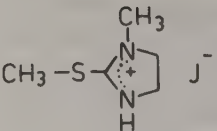
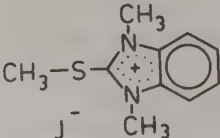
68

$\lambda_{\max}$ (log ϵ): 295 (4,07)
254 (4,60)

Verbindung	UV-Bande (nm)/log ϵ
<u>66Ad</u>	Schulter 244,5 (4,56) breite Schulter

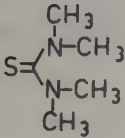
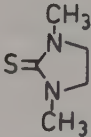
99) G. Seitz, Chem.Ber. 101, 585 (1968)

Verbindung	UV-Bande (nm) / log ϵ
 <u>66Ac</u>	Schulter 241,5 (4,60) 284,0 (4,12) 290,0 (4,10)
 <u>66Af</u>	Schulter 241,0 (4,64) 282,0 (4,10) 289,5 (4,08)
 <u>66Ah</u>	Schulter 243,0 (4,64) 282,0 (4,27) Schulter
	97) 236,0 (4,49) 267,0 (3,75)

Verbindung	UV-Bande (nm) / log ϵ
 Chemical structure: A cyclopentadienyl anion with three cyano (CN) groups at the 1, 3, and 5 positions. A potassium ion (K⁺) is shown above the ring. The ring has a negative charge indicated by a minus sign inside a circle.	97) 220,0 (4,35) 288,0 (4,27) 298,0 (4,26)
 Chemical structure: A 1,3-dimethyl-4-(methylthio)imidazolidinium cation. The central nitrogen atom is positively charged and bonded to two methyl groups and a methylthio group (CH₃-S-). The ring is a five-membered imidazolidine ring. A iodide ion (I⁻) is shown to the right.	246,5
 Chemical structure: A 1,3-dimethyl-4-(methylthio)imidazolidinium cation. The central nitrogen atom is positively charged and bonded to two methyl groups and a methylthio group (CH₃-S-). The ring is a five-membered imidazolidine ring. A iodide ion (I⁻) is shown to the right.	244,0 (4,30)
 Chemical structure: A 1,3-dimethyl-4-(methylthio)indolizinium cation. The central nitrogen atom is positively charged and bonded to two methyl groups and a methylthio group (CH₃-S-). The ring is a fused bicyclic system consisting of a five-membered indolizine ring fused to a benzene ring. A iodide ion (I⁻) is shown below the ring.	246,5 (4,24) Schulter 289,5 (4,14) Schulter

Tab. 13

Zu ^1H -NMR-spektroskopischen Aussagen können, wie bei den Thiuronium-S-4,5-dicyano-2-imidazolylyden (s.S. 84) näher erläutert, nur die Thion-ylide bedenkenlos herangezogen werden, die im Thiuroniumteil durchalkylierte N-Atome besitzen. In Tabelle 14 wurden deshalb lediglich 66 A c und g mit ihren chemischen Verschiebungen den entsprechenden Thioharnstoffen gegenübergestellt (bei 66 A h und dem zugehörigen Thioharnstoff sind die N-CH₃-Resonanzen identisch).

Verbindung		δ (ppm) / DMSO-d ₆
		3,00
<u>66Ad</u>		3,13
	CH ₃	2,96
	CH ₂	3,46
<u>66Ag</u>	CH ₃	3,05
	CH ₂	3,90

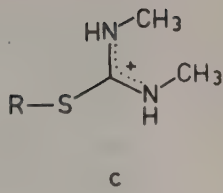
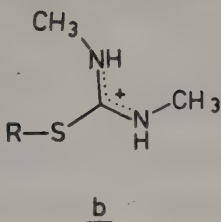
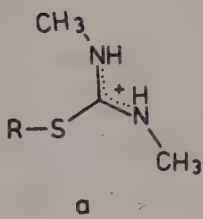
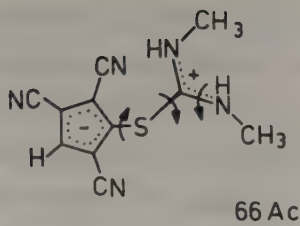
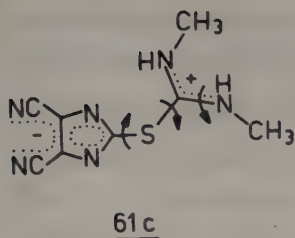
Tab. 14

Die deutlich beobachtbare paramagnetische Verschiebung weist klar auf eine Thiuroniumstruktur hin.

Vergleicht man die Spektren der analogen Thion-ylide 61c und 66 A c, so bemerkt man auffallende Unterschiede im Bereich der N-Substituenten. Während bei 61c (DMSO- d_6) die N-CH₃-Gruppen eine mäßig verbreiterte Resonanz bei 2,98 ppm zeigen und für die NH-Protonen ein typisches Signal bei 9,08 ppm zu beobachten ist, erhält man bei 66 A c für die Methylprotonen gleich zwei Gruppen von Resonanzen (2,83 ppm, 2,86 ppm und 2,90 ppm; 3,09 ppm und 3,18 ppm) und für die beiden NH-Protonen zwei deutlich verschiedene Signale bei 7,95 ppm und 9,34 ppm.

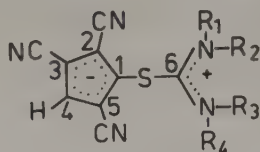
Dieses Meßergebnis wird verständlich, wenn man folgende Umstände berücksichtigt:

Bei 66 A c befinden sich in den Positionen 2 und 5 des Cyclopentadienylsystems Nitrilgruppen, während an entsprechenden Stellen bei 61c lediglich freie Elektronenpaare der Stickstoffatome Raum beanspruchen. Damit sollten prinzipiell in 66 A c alle angedeuteten Rotationsmöglichkeiten eingeschränkt sein. Außerdem dürfte, wie schon erwähnt (s.S. 93), eine Rotation um jeweils nur eine C-N-Bindung stattfinden, wenn kein Verlust an Mesomerieenergie in Kauf genommen werden soll. Im Falle von 61c finden nun offensichtlich diese Konformerenumwandlungen im Rahmen der ¹H-NMR-Zeitskala so rasch statt, daß lediglich eine verbreiterte Bande beobachtet werden kann.



Dagegen werden unter gleichen Bedingungen die Rotamere von 66 A c in verstärktem Maße "eingefroren" (das Rotamere c sollte wegen sterischer Hinderung am unwahrscheinlichsten sein). Neben diesem Effekt sollte sich zusätzlich noch das Vorhandensein der Anisotropiekegel beider Nitrilgruppen differenzierend auf die chemische Verschiebung dieser Protonen auswirken. Auf eine Beweisführung der hier diskutierten Gründe, die beispielsweise durch die Aufnahme temperaturabhängiger Spektren erbracht werden kann, haben wir verzichtet. Denn die oben angedeuteten Phänomene stellen aus spektroskopischer Sicht keine Besonderheit dar und waren für unser spezielles Problem einer möglichen intramolekularen Ladungswechselwirkung von untergeordneter Bedeutung.

Die ^{13}C -NMR-Spektren der neuen Substanzklasse zeigen ähnlich den Thiuronium-S-4,5-dicyano-2-imidazolylden 61 einige interessante Besonderheiten. Vor allem sollten uns die Erfahrungen mit den letztgenannten Verbindungen bei der Zuordnung der Signale von einigem Nutzen sein.



66 A

Das Thiocarbonyl-C-Atom in Position 6 der Thion-ylide 66 A erschien erwartungsgemäß jeweils bei tiefstem Felde. Ein Vergleich mit den entsprechenden Resonanzen der Serie 61 (Tabelle 15) zeigt, daß wir es mit analogen Systemen zu tun haben.

Verbindung	δ (ppm) / DMSO-d_6
<u>66 A c</u>	166,5
<u>61c</u>	165,2
<u>66 A d</u>	174,2
<u>61d</u>	172,2
<u>66 A f</u>	168,4
<u>61f</u>	167,2
<u>66 A h</u>	146,9
<u>61h</u>	146,3

Tab. 15

Das C-Atom in Position 4 bereitete aufgrund der C-H-Kopplung bei der Zuordnung ebensowenig Schwierigkeiten. Die weitere Identifizierung erleichterte ein Effekt, wie er bei vielen anderen Cyclopentadienylanionstrukturen ebenfalls beobachtet wird: bei vorhandener C-H-Fernkopplung nehmen die Kopplungskonstanten der C-Atome, die zum protontragenden β -ständig sind, größere Werte an als die α -ständigen. Die betreffenden Kopplungskonstanten der Thion-ylide 66 A c und d sind zur Erläuterung in folgender Tabelle aufgeführt.

Verbindung	J_{C_1-H} (Hz)	J_{C_2-H} (Hz)	$J_{C_{3,5}-H}$ (Hz)
<u>66 A c</u>	9,60	8,24	3,49 / 3,44
<u>66 A d</u>	9,23	7,58	3,79 / 3,33

Tab. 16

Welches der beiden Kohlenstoffatome mit den auffällig größeren Kopplungskonstanten das dem Schwefel benachbarte sein sollte (in obiger Tabelle 16 mag die Zuordnung noch willkürlich erscheinen), zeigt ein Vergleich mit den Korrelationsdiagrammen der Reihe 61 (s.S. 90). Dort war aufgefallen, daß bei synchronem diamagnetischem Verschiebungstrend der Thiocarbonyl-C-Atome in den nichtcyclischen Thiuroniumsystemen das dem Schwefelatom benachbarte partiell anionische Zentrum gleichfalls diamagnetisch verschoben wird, während im Falle der Cyclisierung die gegenläufige Tendenz sichtbar wird. Dieses Verschiebungs-

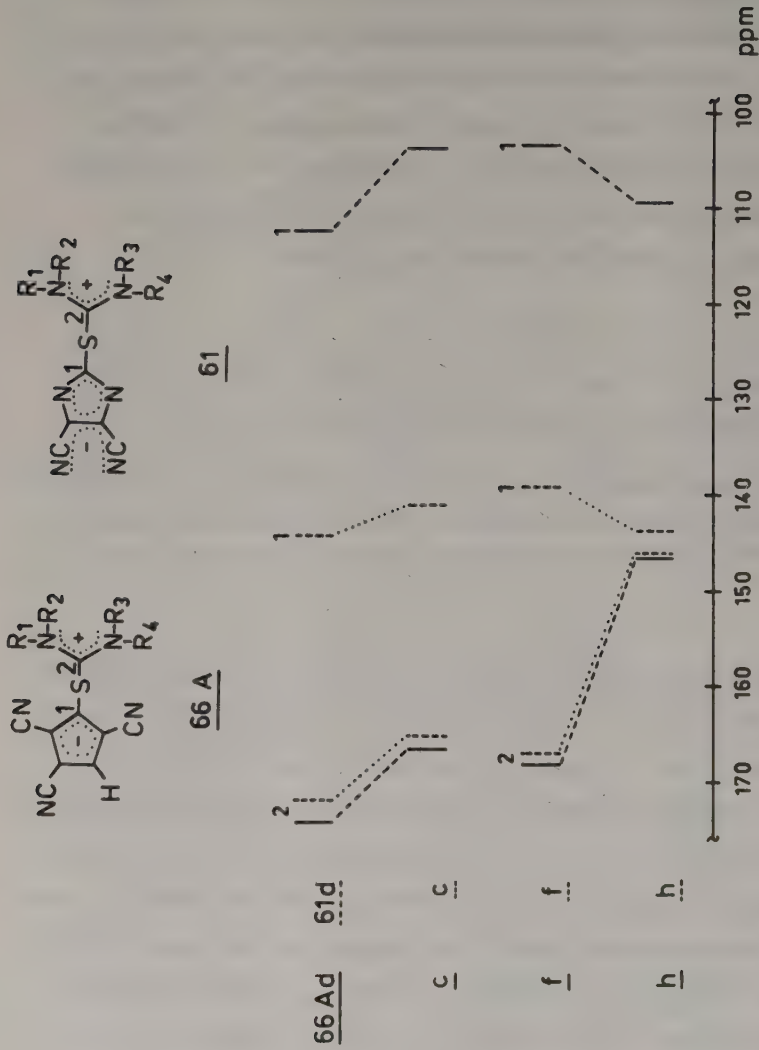
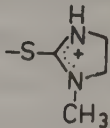
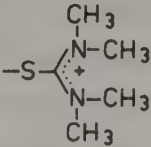
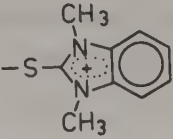


Abb. 16 : Vergleichende Korrelationsdiagramme der zum Schwefel α -ständigen C-Atome in der Reihe 61 und 66 A

phänomen exponiert nun deutlich das C-Atom in Position 1 der Reihe 66 A. Vergleichende Korrelationsdiagramme mögen dies veranschaulichen. Aufgrund der Verschiebungseffekte und unter Berücksichtigung der Kopplungskonstanten erscheint uns diese Zuordnung plausibel. Lediglich eine exakte Unterscheidung der C-Atome in Position 3 und 5 ist ohne zusätzliches Vergleichsmaterial zweifelhaft und ohnedies in diesem Zusammenhang von geringerer Bedeutung.

An dieser Stelle möchte ich noch einmal auf die Untersuchungen von A.J. Arduengo und E.M. Burgess zurückkommen. Wie schon erwähnt (s.S. 96), fanden sie eine Korrelation zwischen der paramagnetischen Verschiebung (Ringstromeffekt) des Protons im aromatischen Kation ihrer Systeme und der Hochfeldverschiebung des zum Schwefel α -ständigen C-Atoms im anionischen Teil. Ob ähnliche Effekte diesmal am Proton des aromatischen Anions bei den Thiuronium-S-cyclopentadienyliden 66 A und dem entsprechenden kationischen C-Atom zu erkennen sind, schien uns überprüfenswert.

Verbindung	$\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{C}_1}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{C}_2}/\text{ppm}$
66 A c	7,07	103,7	166,5

Verbindung	$\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{C}_1}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{C}_2}/\text{ppm}$
<u>66 A f</u> 	7,03	103,5	168,4
<u>66 A d</u> 	6,90	112,5	174,2
<u>66 A h</u> 	6,86	109,9	146,9

Tab. 17

Zunächst möchte ich nur die nichtaromatischen Thiuroniumsysteme berücksichtigen.

Achtet man einmal nur auf den Ringstromeffekt am 4-H-Proton, so kann man den damit synchronen Gang der Entschirmung des C-2-Atoms feststellen. Zum anderen weist das C-1-Atom mit geringer Abweichung (66 A c und f) ebenfalls einen Trend auf. Ohne auf Feinheiten einzugehen, könnte man dies etwa so erklären: je besser die Donatorgruppierungen die

positive Teilladung übernehmen können, desto ungestörter und "aromatischer" wird der anionische Teil.

Mit dieser Argumentation stößt man bei 66 A h auf Widersprüche. Während aufgrund der Aromatizität das C-2-Atom hochfeldverschoben ist und daher mit den bisher diskutierten Systemen nicht direkt vergleichbar, sollte man auf der anionischen Seite einen deutlich ausgeprägteren Ringstromcharakter erwarten. Mißt man diesen an dem δ_H -Wert, so liegt zusätzlich das C-1-Atom bei zu hohem Feld. Es wäre durchaus denkbar, daß dieser diamagnetische Effekt eine Folge gegenseitiger Überkompensation von Bindungs- oder Ladungsordnungstermen im paramagnetischen Verschiebungsanteil ist (ähnlich wie bei Thioharnstoff- und Thiuroniumsystemen).

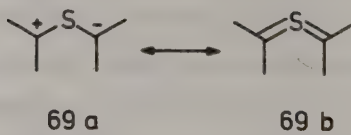
Wie schon bei den Thiocarbonyl-yliden 61 deuten auch in der Reihe 66 A die ^{13}C -NMR-Spektren auf eine betainartige Struktur hin, wobei spezielle Effekte der chemischen Verschiebung, wie dort, wohl nur mit Hilfe eines genauen Rechenverfahrens gedeutet werden können. Alle bisher diskutierten ^{13}C -NMR-Effekte in diesen Strukturen zusammenfassend und überdenkend möchte ich an dieser Stelle rückblickend folgendes noch einmal in Erinnerung rufen: wie schon näher erläutert (s.S. 58), liegen aus nicht unbedingt vorhersagbaren Gründen die Thiocarbonyl-C-Atome in Thiuroniumsystemen bei höherem Feld, als die der zugehörigen Thioharnstoffe. Andererseits habe ich in Anlehnung an bekannte Arbeiten feinere Verschiebungsunterschiede mit den Chemikern so geläufigen Begriffen wie optimale Konjugation, sterische Hinderung ect.

zu erklären versucht. Ich glaube, daß an dieser Stelle deutlich wird, wie vorsichtig derartige Deutungen in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie eigentlich anzuwenden sind und man sich bei ihrem Umgang der Gefahr einer Überbewertung bewußt sein sollte.

Beispielhaft möchte ich zur Ergänzung noch die IR-Spektren (KBr) von 66 A c und d erwähnen. Hier fügen sich, wie nicht anders zu erwarten, vor allem die Lagen der B-Banden (66 A c: 1629 cm^{-1} , 66 A d: 1595 cm^{-1}) problemlos in die bisher gewonnenen Strukturvorstellungen dieser Substanzklasse ein.

7. Ausblick

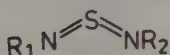
Wie in dieser Arbeit unter anderem gezeigt werden konnte, darf in den Thiocarbonyl-yliden der 1,3-dipolare Charakter der zum Schwefel α -ständigen C-Atome eine gewisse Größenordnung nicht überschreiten, sonst erfolgen spontan Ausweichreaktionen. Erst wenn durch geeignete Delokalisierung der



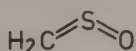
Elektronendichteunterschied an diesen Kohlenstoffatomen entscheidend verringert wird, gelangt man zu stabilen Betainen. Daß in solchen "push-pull"-Thion-yliden bisher noch keine Thiiranbildung beobachtet wurde, können A.J. Arduengo und E.M. Burgess eindrucksvoll theoretisch begründen⁸⁷⁾ und unter anderem ihre verwendete Rechenmethode an strukturellen

Details einer Röntgenstrukturanalyse in ihren Ergebnissen bestätigt finden.

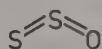
An dieser Stelle drängt sich ein Vergleich mit anderen Systemen auf, deren Grundzustand durchaus, was die Bindungsverhältnisse am Schwefel anbelangt, mit einer zu 69b analogen mesomeren Grenzformel beschrieben werden kann. Als Beispiele hierzu sollen die Verbindungen 70a bis f dienen, die ausnahmslos relativ stabil bzw. zumindest spektroskopischen Untersuchungsmethoden zugänglich sind.



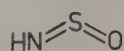
70 a



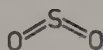
70 b



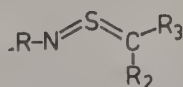
70 c



70 d



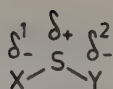
70 e



70 f

Ihnen allen ist, wie auch erst kürzlich durchgeführte Untersuchungen ^{100,101)} an 70b und d zeigen (Photoelektronen-Spektren, anschließende Zuordnung anhand einer ab-initio-SCF-Rechnung und durch Spektrenvergleich), eine Ladungsverteilung der Art 71 gemeinsam.

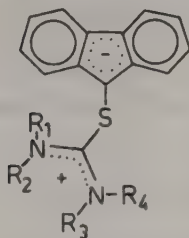
-
- 100) E. Block, H. Bock, S. Mohmand, P. Rosmus und B. Solouki, Angew.Chem. 11, 380 (1976)
 101) B. Solouki, P. Rosmus und H. Bock, Angew.Chem. 11, 381 (1976)



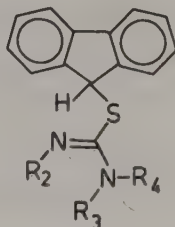
71

Man erkennt sofort, daß hier die Nachbaratome des Schwefels Partialladungen gleichen Vorzeichens tragen. Elektronegativitätsunterschiede, spezielle Wechselwirkungen sich überlappender Orbitale und nicht zuletzt ihr prinzipieller Größenunterschied mögen die Ursache hierfür sein. Jedenfalls macht dies die dazu gegensätzliche Instabilität von Strukturen der Art 69a verständlich. Wird dort der 1,3-dipolare Charakter zu groß, so stabilisiert sich das System anderweitig.

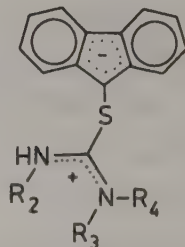
In diesem Zusammenhang nehmen vor allem die von uns gefundenen Betaine des Fluorens eine interessante Zwischenstellung ein.



26



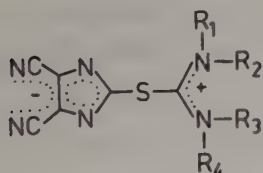
29



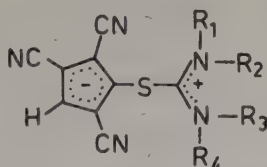
Bei 26 ist, wie auf Seite 18 schon näher erläutert, die negative Ladung hauptsächlich am C-9-Atom des Fluorengerüstes lokalisiert. Der positive Ladungsanteil wird je nach verwendetem Thiuroniumsystem mehr oder weniger delokalisiert. Damit ist der 1,3-dipolare Charakter zwar abgeschwächt, aber zu wenig,

um unter normalen Bedingungen genügende Stabilität zu gewährleisten. Ist aber ein stickstoffständiges acides Proton vorhanden, so kann das System durch Tautomerisierung in den Isothioharnstoff 29 ausweichen bzw. in Lösung ein Gleichgewicht mit diesem bilden.

Dagegen liegen bei den Vertretern der Betainreihen 61 und 66 A (B) andere Verhältnisse vor. Wie bei allen anderen stabilen Thion-yliden auch, werden vor allem im anionischen Teil



61



66 A

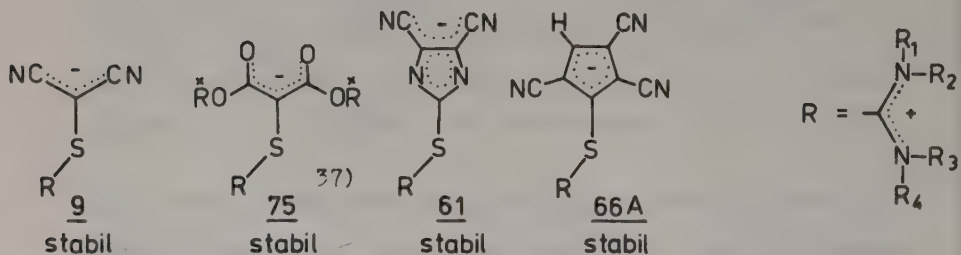
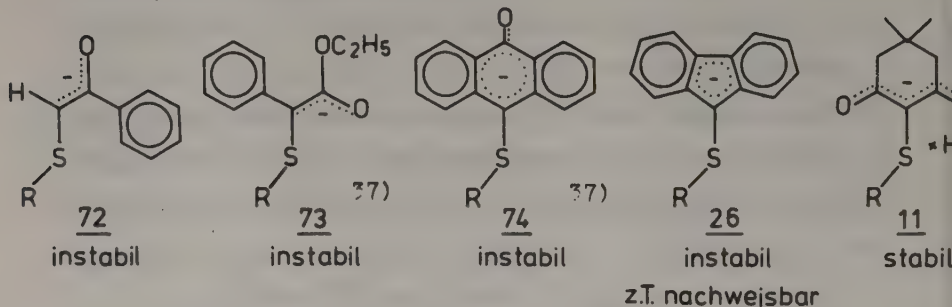
die Partiaalladungen durch geeignete elektronenziehende Gruppierungen unter Delokalisierung so weit verringert, daß kein sofortiges inter- oder intramolekulares Abreagieren mehr erfolgt.

Zum Abschluß möchte ich noch ein Beispiel eines instabilen Vertreters dieser Betainklasse erwähnen, dessen Zerfall unabhängig von einer japanischen Arbeitsgruppe ¹⁰²⁾ und mir ¹⁰³⁾ untersucht worden ist. Mit dieser Verbindung 72 zusammen,

102) S. Mitamura, M. Takaku und H. Nozaki,
Bull.Chem.Soc.Jap. 47, 3152 (1974)

103) P. Gronski, Diplomarbeit, S. 44, Marburg 1975

einer nicht nachweisbaren, postulierten Zwischenstufe, läßt sich so eine Reihe von Thion-yliden mit gemeinsamer Thiuronium-teilstruktur gegenüberstellen.



So kann man rein qualitativ vergleichen und abschätzen, wie groß die Acceptoreigenschaften in diesen "push-pull"-Systemen sein müssen, damit der Grundzustand genügend stabilisiert wird.

8. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Synthesewege zu einer neuen Klasse von Thiocarbonyl-yliden zu finden, deren Existenz u.a. auch die Bindungsverhältnisse am Schwefelatom in solchen Systemen klären helfen soll. So versuchten wir auf verschiedenste Art und Weise diesen Strukturen näher zu kommen:

cis-3,5-Dibromcyclopenten reagiert mit verschiedenen Thioharnstoffen, die zumindest ein stickstoffständiges Proton tragen, zu entsprechenden Thiuroniumsalzen. Deren Deprotonierung führt zu Isothioharnstoffsystemen. Über die Konformation einiger dieser Verbindungen werden nähere Aussagen gemacht.

Aus 9-Bromfluoren und Thioharnstoffen (auch tetraalkylieren) sind die jeweiligen Thiuroniumsalze zugänglich, teilweise jedoch erst unter dem gleichgewichtsverschiebenden Einfluß von Silberkationen. Durch Deprotonierung gelangt man entweder direkt zu instabilen Thiocarbonyl-yliden, die in einigen Fällen spektroskopisch nachgewiesen werden können, oder diese liegen im gelösten Zustand mit Isothioharnstoffen in tautomeren Gleichgewichten vor. Alle spektroskopischen Befunde werden ausführlich diskutiert. Viele Zerfallsreaktionen werden aufgeklärt und die Folgeprodukte identifiziert.

Umsetzungen mit Monohalogencyclopentadienen und mit 1,2,3,4,5-Pentachlorcyclopentadien verlaufen erfolglos.

Von verschiedenen eingesetzten Diazo-cyclopentadienderivaten reagiert das 2-Diazo-4,5-dicyano-2H-imidazol als diazaanaloges System mit Thioharnstoffen zu erstaunlich stabilen Thion-yliden. Deren spektroskopische Daten werden ausführlich interpretiert. Zusätzlich können in diesem Falle jeweils die unmittelbar vorgelagerten Zwischenstufen abgefangen werden. Ihre Strukturaufklärung gelingt vor allem durch IR-spektroskopischen Vergleich.

Schließlich lassen sich über ein Jodonium-ylid als Cyclopentadienylüberträger stabile Derivate des Thiuronium-S-cyclopentadienylids gewinnen, deren betainartiger Charakter spektroskopisch belegt wird.

Mit diesen neuen Thiocarbonyl-yliden, vor allen den gerade noch nachweisbaren des Fluorentyps, wird ein qualitativer Beitrag zur Klärung der Frage geliefert, von welcher Größenordnung die vom Schwefelatom zu trennenden Partialladungen an den benachbarten Kohlenstoffzentren in derartigen Systemen sein dürfen.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen

Elektronenspektren: Beckman Spectrophotometer ACTA MVI

Elementaranalyse: 185-Carbon-Hydrogen-Nitrogen-Analyser (Hewlett-Packard) bzw. CARMHOMAT 5-ADG-Gerät nach Dr. F. Salzer (H. Wösthoff OHG, Bochum); da alle Verbindungen der Reihe 60 explosiv sind, wurde auf eine Schwefelbestimmung verzichtet; ebenso bei 66 A g aufgrund zu geringer Ausbeute.

IR-Spektren: IR-Spektrometer 257 (Perkin-Elmer); Angabe der charakteristischen Bandenlagen in Wellenzahlen (cm^{-1}); nähere Identifizierung der vom Thioharnstoffgerüst stammenden Absorptionen und verwendete Bandenbezeichnung vor allem nach einer Arbeit von K.A. Jensen und P.H. Nielsen ¹⁰⁴):

A-Bande: δNH_2 ; entspricht Amid-II-Bande primärer Säureamide; koppelt mit ν_{CN}

B-Bande: ursprünglich $\nu_{\text{asy NCN}}$; koppelt mit ν_{CS} und δNH_2 bzw. δNH

C-Bande: stammt hauptsächlich von der NCN-Gruppierung; koppelt in geringem Maße mit ν_{CS} und ρNH_2 (rocking)

D-Bande: vorwiegend $\nu_{\text{sy NCS}}$

104) K.A. Jensen und P.H. Nielsen,
Acta Chem.Scand. 20, 597 (1966)

E-Bande: ω_{NH_2} (wagging)

F-Bande: stammt hauptsächlich von
NH-Schwingungen; Kopplung
möglich mit ν_{CN} oder einer
Mischung aus ν_{NCN} und ν_{CS}

G-Bande: ν_{CS} ; koppelt geringfügig mit
NH-Schwingungen

Massenspektren: Atlas CH-4 bzw. System MAT 111 (Varian);
70 eV; mit Ausnahme aller Thiuronium-
salze wurde grundsätzlich eine massen-
spektrometrische Molekulargewichtsbe-
stimmung vorgenommen bzw. versucht (60).

^{13}C -NMR-Spektren¹⁰⁵⁾: Spektrometer GFT - 20 bzw. XL - 100
(Varian); Rechner: 16 K Datenpunkte,
Spektrum: 8 K Datenpunkte; δ -Skala;
TMS intern

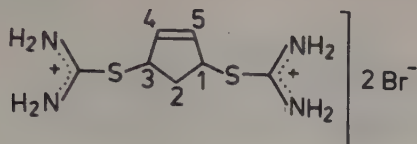
^1H -NMR-Spektren: Spektrometer T 60 bzw. A-60A (Varian);
 δ -Skala; TMS intern; verwendete Symbole
für die Multiplizität der Aufspaltungen:

S	Singulett
bS	verbreitertes Singulett
D	Dublett
bD	verbreitertes Dublett
T	Triplett
M	Multiplett; bei symmetrischen M ist stets neben dem zugrunde- liegenden Aufspaltungssystem nur die Signalmitte angegeben

Temperaturangaben: Mikroskopheiztisch 350 (Leitz); unkorrigiert

105) An dieser Stelle möchte ich Herrn Dr. R. Matusch für sei-
nen engagierten Einsatz bei der Aufnahme mancher Spektren
danken.

cis-S,S'-(4-Cyclopenten-1,3-ylen)bis(thiuroniumbromid) (18a)



4,5 g (0,02 Mol) cis-3,5-Dibrom-cyclopenten und 3,0 g (0,04 Mol) Thioharnstoff werden in 150 ml Äthanol 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der farblose Niederschlag abgesaugt und aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Farblose Kristalle.

Schmp.: 187° C Zers.

Ausbeute: 4,69 g (62 % d.Th.)

Analyse: $C_7H_{14}Br_2N_4S_2$ (378,16)

Ber.: 22,23 % C 3,73 % H 14,81 % N 16,97 % S 42,26 % Br

Gef.: 22,28 % C 3,78 % H 14,93 % N 17,08 % S 43,83 % Br

IR-Spektrum (KBr):

3275 (ν_{NH}), 3240 (breit, ν_{NH}), 3080, 3040 (ν_{CH}), 2695, 1632 (A-Bande), 1520 (B-Bande), 1432 (C-Bande), 1405, 1262, 1230, 1088 (D-Bande), 1052 (D-Bande), 952, 900, 803, 733, 702, 650.

1H -NMR-Spektrum (DMSO- d_6):

2,17 und 1,92 (2 T, erscheinen als bS, $H_{4\alpha}$)

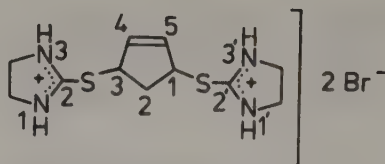
3,25 und 3,50 (2 T, $H_{4\beta}$)

5,05 (D, H_3 , H_5)

6,18 (S, H_1 , H_2)

9,25 (bS, 4 NH_2)

cis-S,S'-(4-Cyclopenten-1,3-ylen)bis(2-imidazolidinthionium-
bromid) (18e)



10,2 g (0,1 Mol) 2-Imidazolidinthion werden in 300 ml Äthanol unter Rückfluß gelöst und unter ständigem Rühren mit 11,3 g (0,05 Mol) cis-3,5-Dibromcyclopenten in 100 ml Äthanol versetzt. Der farblose Niederschlag wird nach 3 Stunden abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Kristalle.

Schmp.: 188° C Zers.

Ausbeute: 12,9 g (60 % d.Th.)

Analyse: $C_{11}H_{18}Br_2N_4S_2$ (430,24)

Ber.: 30,70 % C 4,21 % H 13,02 % N 14,90 % S 37,14 % Br

Gef.: 30,44 % C 4,11 % H 13,33 % N 15,06 % S 35,78 % Br

IR-Spektrum (KBr):

3100 (breit, ν_{NH}), 3030, 2880 (ν_{CH_2}), 25,95, 1553, 1533, 1437, 1355 (C-Bande), 1318, 1275, 1030, 990, 915, 898, 795, 7,25, 695.

1H -NMR-Spektrum (DMSO- d_6):

2,07 und 2,35 (2 T, erscheinen als 2 bS, $H_{4\alpha}$)

3,10 und 3,37 (2 T, $H_{4\beta}$)

3,90 (s, 4 CH_2)

5,05 (d, H_3 , H_5)

6,23 (s, H_1 , H_2)

10,31 (bS, 4 NH)

cis-S,S'-(4-Cyclopenten-1,3-ylen)bis(N-methyl-2-imidazolidin-
thioniumbromid) (18f)

4,7 g (0,04 Mol) 1-Methyl-2-imidazolidinthion werden in 200 ml Äthanol unter Rückfluß gelöst. Anschließend setzt man 4,5 g (0,02 Mol) cis-3,5-Dibromcyclopenten in 50 ml Äthanol unter ständigem Rühren zu. Nach 3 Stunden wird der farblose Niederschlag abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert.

Farblose Kristalle.

Schmp.: 170° C Zers.

Ausbeute: 5,3 g (58 % d.Th.)

Analyse: $C_{13}H_{22}Br_2N_4S_2$ (458,29)

Ber.: 34,07 % C 4,83 % H 12,22 % N 13,99 % S 34,87 % Br

Gef.: 34,44 % C 4,90 % H 12,13 % N 13,71 % S 36,36 % Br

IR-Spektrum (KBr):

3060 (ν_{NH}), 3010, 2965 (ν_{CH}), 2925 (ν_{CH}), 2830, 2810, 2655, 1578 (B-Bande), 1520, 1438, 1417, 1355, 1320, 1285, 1248, 1228, 1118, 1055, 1021, 960, 900, 800, 730, 705.

1H -NMR-Spektrum (CD_3CN):

2,38 und 2,63 (2 T, erscheinen als 2 bS, $H_{4\alpha}$)

3,10 und 3,58 (2 T, $H_{4\beta}$)

3,10 (S, 2 CH_3)

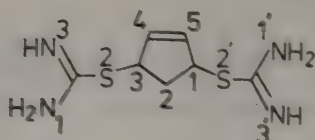
4,00 (S, 4 CH_2)

4,96 (D, H_3 , H_5)

6,30 (S, H_1 , H_2)

10,12 (bS, 2 NH)

cis-2,2'-(4-Cyclopenten-1,3-ylene)bis(isothioharnstoff) (19a)



7,56 g (0,02 Mol) des Salzes 18a in 200 ml Wasser werden unter ständigem Rühren mit einer Lösung von 2,56 g (0,04 Mol) Natriumhydrogencarbonat in 50 ml Wasser versetzt. Nach 1 Stunde wird der weiße Niederschlag abgesaugt und mit wenig Äthanol gewaschen.

Farblose Kristalle.

Schmp.: 69° C Zers.

Analyse: $C_7H_{12}N_4S_2$ (216,32)

Ausbeute: 2,98 g (69 % d.Th.)

Ber.: 38,86 % C 5,59 % H 25,89 % N 29,64 % S

Gef.: 38,55 % C 5,50 % H 26,45 % N 29,68 % S

IR-Spektrum (KBr):

3400 (ν_{NH}), 3350 (ν_{NH}), 3300 (ν_{NH}), 3065 (breit),
1628 (A-Bande), 1578, 1429, 1380, 1345, 1275, 1240,
1140, 1105, 1050 (D-Bande), 1022 (D-Bande), 951, 912,
771, 695.

1H -NMR-Spektrum (CF_3CO_2H):

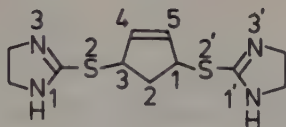
2,26 und 2,52 (2 T, erscheinen als bs, $H_{4\alpha}$)

3,25 und 3,50 (2 T, $H_{4\beta}$)

4,83 (D, H_3 , H_5)

6,25 (S, H_1 , H_2)

cis-S,S'-(4-Cyclopenten-1,3-ylen)bis(2-thioimidazolin) (19e)



8,6 g (0,02 Mol) des Salzes 18e in 100 ml Äthanol werden unter ständigem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 2,56 g (0,04 Mol) Natriumhydrogencarbonat in 50 ml Wasser versetzt. Nach 2 Stunden wird der Niederschlag abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert.

Farblose Kristalle.

Schmp.: 166° C Zers.

Ausbeute: 3,27 g (61 % d.Th.)

Analyse: C₁₁H₁₆N₄S₂ (268,40)

Ber.: 49,22 % C 6,00 % H 20,87 % N 23,89 % S

Gef.: 49,24 % C 5,89 % H 20,87 % N 23,78 % S

IR-Spektrum (KBr):

3080 (breit, ν_{NH}), 2860 (breit, ν_{CH₂}), 2740, 1550, 1485, 1462, 1227, 1200, 1175, 1082, 1020, 975, 905, 780, 725.

¹H-NMR-Spektrum (CF₃CO₂H):

2,20 und 2,48 (2 T, erscheinen als 2 bS, H_{4α})

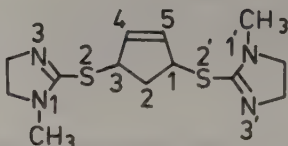
3,23 und 3,50 (2 T, H_{4β})

4,12 (S, 4 CH₂)

4,83 (D, H₃, H₅)

6,23 (S, H₁, H₂)

cis-S,S'-(4-Cyclopenten-1,3-ylen)bis(1-methyl-2-thio-
imidazolin) (19f)



2,3 g (0,005 Mol) des Salzes 18f werden in 50 ml Wasser gelöst. Nun setzt man 50 ml CCl_4 zu und läßt langsam unter sehr kräftigem Rühren (Ultraturax) eine Lösung von 0,4 g (0,01 Mol) NaOH in 20 ml Wasser zutropfen. Anschließend trennt man im Scheidetrichter die wäßrige Phase ab und schüttelt noch 3mal mit je 20 ml CCl_4 aus. Die vereinigten CCl_4 -Anteile werden über CaCl_2 getrocknet. Danach zieht man das Lösungsmittel ab und entfernt die letzten Reste an der Ölpumpe.

Farblose Kristalle.

Schmp.: 93°C

Ausbeute: 0,8 g (54 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}_2$ (296,46)

Ber.: 52,67 % C 6,80 % H 18,90 % N 21,63 % S

Gef.: 52,37 % C 6,75 % H 18,84 % N 21,47 % S

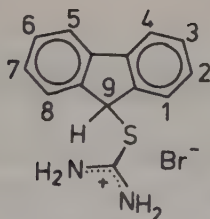
IR-Spektrum (KBr):

3060 ($\nu_{\text{CH,olef.}}$), 2925 (ν_{CH}), 2865, 1563 (B-Bande),
1370 (C-Bande), 1300, 1265, 1090 (D-Bande), 948, 919,
780, 730, 625.

^1H -NMR-Spektrum (CCl_4):

- 1,87 und 2,13 (2 T, $\text{H}_{4\alpha}$)
- 2,72 (S, 2 CH_3)
- 2,90 und 3,15 (2 T, $\text{H}_{4\beta}$)
- 3,43 (M, A,A',B,B'-System, 2 CH_2)
- 4,60 und 4,74 (2 D, H_3 , H_5)
- 5,93 (S, H_1 , H_2)

S-(9-Fluorenyl)thiuroniumbromid (28a)



4,9 g (0,02 Mol) 9-Bromfluoren und 1,5 g (0,02 Mol) Thioharnstoff werden in 50 ml Äthanol 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab und kristallisiert den verbleibenden Rückstand aus Äthanol/Äther um.

Farblose Kristalle.

Schmp.: 229° C

Ausbeute: 5,0 g (79 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{Br N}_2\text{S}$ (321,25)

Ber.: 52,34 % C 4,07 % H 8,72 % N 9,98 % S 24,87 % Br

Gef.: 52,54 % C 3,97 % H 8,82 % N 9,78 % S 24,26 % Br

IR-Spektrum (KBr):

3180 (ν_{NH}), 3060 (breit, ν_{NH}), 2920, 2700, 1638 (breit, A-Bande), 1524 (B-Bande), 1438, 1415, 1190, 1086, 1027, 943, 862, 800, 735 (δ_{CH} , arom.)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (DMSO- d_6):

6,68 (s, 1 H)

7,30 - 8,13 (M, 8 H)

9,79 (s, 2 NH_2)

N-Methyl-S-(9-fluorenyl)thiuroniumbromid (28b)

4,9 g (0,02 Mol) 9-Bromfluoren und 1,8 g (0,02 Mol) N-Methylthioharnstoff werden in 50 ml Acetonitril 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann engt man auf ein Drittel des Gesamtvolumens ein, läßt den farblosen Niederschlag ca. 1 Stunde im Kühlschrank stehen, saugt ihn anschließend ab und kristallisiert ihn aus Acetonitril um.

Farblose Kristalle.

Schmp.: 210 - 12° C (Zers.)

Ausbeute: 6,10 g (91 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Br N}_2\text{S}$ (335,27)

Ber.: 53,73 % C 4,51 % H 8,36 % N 9,56 % S 23,83 % Br

Gef.: 53,48 % C 4,21 % H 8,48 % N 9,95 % S 26,47 % Br

IR-Spektrum (KBr):

3280 (breit, ν_{NH}), 3040, 2950, 2800 (ν_{CH}), 1640 (A-Bande),
1593, 1512, 1448, 1400, 1314, 1299, 1198, 1157, 940,
860, 837, 800, 776, 750, 730 (δ_{CH} , arom.), 688.

^1H -NMR-Spektrum ($\text{DMSO}-d_6$):

3,09, 3,16	(2 S, CH_3)
6,66	(S, 1 H)
7,23 - 8,03	(M, 8 H)
9,76	(bS, NH_2)
10,30, 10,37	(2 S, NH)

N,N'-Dimethyl-S-(9-fluorenyl)thiuroniumbromid (28c)

4,9 g (0,02 Mol) 9-Bromfluoren und 2,08 g (0,02 Mol)
1,3-Dimethylthioharnstoff werden 12 Stunden bei Raumtempe-
ratur in 50 ml Chloroform gerührt. Anschließend engt man
auf ein Viertel des Gesamtvolumens ein, saugt den farblosen
Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus Chloroform um.
Farblose Kristalle.

Schmp.: 116° C

Ausbeute: 6,9 g (98 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{Br N}_2\text{S}$ (349,30)

Ber.: 55,01 % C 4,91 % H 8,02 % N 9,18 % S 22,88 % Br

Gef.: 54,94 % C 4,93 % H 8,02 % N 8,96 % S 24,01 % Br

IR-Spektrum (KBr):

3160 (ν_{NH}), 3000, 2945 (ν_{CH}), 1618 (A-Bande), 1521 (B-Bande), 1443, 1305, 1293, 1175, 1138, 1030, 792, 739 und 730 (δ_{CH} , arom.), 685.

^1H -NMR-Spektrum (DMSO- d_6):

2,96	(bs, CH_3)
3,13	(bs, CH_3)
6,55	(s, 1 H)
7,25 - 8,08	(M, 8 H)
9,83	(bs, 2 NH)

N,N,N',N'-Tetramethyl-S-(9-fluorenyl)thiuroniumbromid (28d)

4,9 g (0,02 Mol) 9-Bromfluoren und 2,6 g (0,02 Mol) Tetramethylthioharnstoff werden in 100 ml Äthanol 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die anschließende Aufarbeitung erfolgt gemäß 28a.

Schwach gelbliche Kristalle.

Schmp.: 193° C Zers.

Ausbeute: 5,4 g. (72 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{Br N}_2\text{S}$ (377,35)

Ber.: 57,29 % C 5,60 % H 7,42 % N 8,49 % S 21,17 % Br

Gef.: 57,42 % C 5,87 % H 7,37 % N 8,76 % S 23,85 % Br

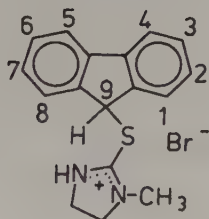
IR-Spektrum (KBr):

3018 ($\nu_{\text{CH, arom.}}$), 2990, 2920, 2890 (ν_{CH}), 1608 (B-Bande),
1500, 1445, 1404 (C-Bande), 1392 (C-Bande), 1255, 1168
(D-Bande), 1000, 990, 960, 870, 795, 748 (δ_{CH}), 690.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_3CN):

3,32	(s, 4 CH_3)
5,62	(s, 1 H)
7,48 - 8,12	(M, 8 H)

S-(9-Fluorenyl)-N-methyl-2-imidazolidinthioniumbromid (28f)



4,9 g (0,02 Mol) 9-Bromfluoren und 2,3 g (0,02 Mol)
1-Methyl-2-imidazolidinthion werden in 100 ml Äthanol
2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die anschließende Auf-
arbeitung erfolgt gemäß 28a.

Farblose Kristalle.

Schmp.: 185° C Zers.

Ausbeute: 4,26 g (59 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{Br N}_2\text{S}$ (361,31)

Ber.: 56,51 % C 4,74 % H 7,75 % N 8,78 % S 22,11 % Br
 Gef.: 56,42 % C 4,75 % H 7,58 % N 9,10 % S 25,04 % Br

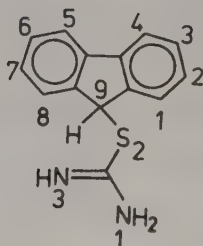
IR-Spektrum (KBr):

3052 ($\nu_{\text{CH, arom.}}$), 2997, 2942, 2815, 2625, 1660, 1582
 (B-Bande), 1527, 1448, 1322, 1292, 1110, 1022, 985
 (C-Bande), 948 (G-Bande), 734 ($\delta_{\text{CH, arom.}}$).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (DMSO-d_6):

3,05	(S, CH_3)
4,12	(S, 2 CH_2)
6,63	(S, 1 H)
7,28 - 8,22	(M, 8 H)
10,82	(bS, NH)

2-(9-Fluorenyl)isothioharnstoff (29a)



3,21 g (0,01 Mol) des Thiuroniumsalzes 28a werden in 300 ml heißem Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen läßt man unter ständigem Rühren eine Lösung von 0,84 g (0,01 Mol) Natriumhydrogencarbonat in 5 ml Wasser zutropfen, saugt den farblosen Niederschlag nach 1 Stunde ab und kristallisiert ihn aus Methylenchlorid um.

Farblose Kristalle.

$$D^{20^{\circ}} = 1,344$$

Schmp.: 130° C

Ausbeute: 1,88 g (79,2 % d.Th.)

Analyse: $C_{14}H_{12}N_2S$ (240,33)

Ber.: 69,97 % C 5,03 % H 11,66 % N 13,34 % S

Gef.: 69,74 % C 4,99 % H 11,62 % N 13,38 % S

IR-Spektrum (KBr):

3440 ($\nu_{NH, asym.}$), 3340 ($\nu_{NH, sym.}$), 3290 (ν_{NH}),
3055 ($\nu_{CH, arom.}$), 2885 (ν_{CH}), 2710, 1623 (A-Bande),
1569, 1472 (B-Bande), 1444 (C-Bande), 1329, 1173, 1128,
1090, 1025, 935, 865, 795, 745, 722, 672, 645.

1H -NMR-Spektrum (DMSO- d_6):

6,57 (bS, 4 H)

7,12 - 8,06 (M, 8 H)

(CD_3OD): 7,10 - 7,93 (M, 8 H)

2-(9-Fluorenyl)-3-methylisothioharnstoff (29b)

3,35 g (0,01 Mol) des Thiuroniumsalzes 28b werden unter Erwärmen in 350 ml Wasser gelöst und nach dem Abkühlen mit einer Lösung von 0,84 g (0,01 Mol) Natriumhydrogencarbonat in 5 ml Wasser unter ständigem Rühren versetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag wird abgesaugt und aus Äthanol/Wasser (1/1) umkristallisiert.

Farblose Kristalle.

Schmp.: 112° C

Ausbeute: 2,20 g (86,5 % d.Th.)

Analyse: $C_{15}H_{14}N_2S$ (254,35)

Ber.: 70,83 % C 5,55 % H 11,01 % N 12,61 % S

Gef.: 70,83 % C 5,53 % H 11,29 % N 12,53 % S

IR-Spektrum (KBr):

3345 (ν_{NH}), 3180 (ν_{NH}), 2970, 1590, 1450, 1413, 1288,
1130, 985, 800, 745, 739 und 734 ($\delta_{CH,arom.}$), 695.

1H -NMR-Spektrum (DMSO- d_6):

2,86 (S, CH_3)

6,25 (bs, 3 H)

7,16 - 8,00 (M, 8 H)

($CCl_4/CDCl_3$): 2,75 (S, CH_3)

5,03 (bs, NH_2)

5,40 (bs, 1 H)

7,16 - 7,75 (M, 8 H)

2-(9-Fluorenyl)-1,3-dimethylisothioharnstoff (29c)

3,49 g (0,01 Mol) des Thiuroniumsalzes 28c werden in 300 ml heißem Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen setzt man unter ständigem Rühren eine Lösung von 0,84 g (0,01 Mol) Natriumhydrogencarbonat in 5 ml Wasser zu, extrahiert die gelbe Lösung mit insgesamt 200 ml CCl_4 und trocknet über Natriumsulfat. Anschließend zieht man das Lösungsmittel am Rotavapor ab, kristallisiert den verbleibenden Rückstand aus Benzin um und wäscht mit wenig kaltem Pentan nach.

Farblose Nadeln.

Schmp.: 119° C

Ausbeute: 1,50 g (55,9 % d.Th.)

Analyse: $C_{16}H_{16}N_2S$ (268,38)

Ber.: 71,60 % C 6,01 % H 10,43 % N 11,95 % S

Gef.: 70,64 % C 6,14 % H 10,44 % N 12,01 % S

IR-Spektrum (KBr):

3195 (ν_{NH}), 2970, 2935, 2910, 2850 (ν_{CH}), 1595, 1510,

1440, 1398, 1255, 1159, 1012, 796, 744, 736 und 730

($\delta_{CH,arom.}$), 691, 641.

1H -NMR-Spektrum (DMSO- d_6):

2,93 (S, 2 CH_3)

6,07 (bS, 2 H)

7,23 - 8,10 (M, 8 H)

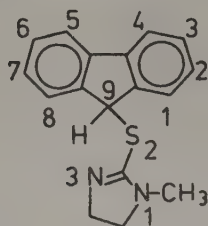
(CCl_4): 2,83 (S, 2 CH_3)

3,74 (bS, NH)

5,38 (bS, 1 H)

7,13 - 7,70 (M, 8 H)

2-(9-Fluorenylthio)-1-methylimidazolin (29f)



3,6 g (0,01 Mol) des Salzes 28f werden in 50 ml Wasser gelöst. Unter ständigem Rühren läßt man eine Lösung von 0,4 g NaOH (0,01 Mol) in 20 ml Wasser zutropfen. Anschließend schüttelt man die wäßrige Phase mehrmals mit Äther aus, trocknet den Ätherextrakt über Natriumsulfat und engt ihn am Rotationsverdampfer ein. Reste des Lösungsmittels entfernt man anschließend an der Ölpumpe.

Viskoses, rötlich-gelbes Öl.

Analyse: $C_{17}H_{16}N_2S$ (280,39)

Ausbeute: 2,27 g (81 % d.Th.)

Ber.: 72,82 % C 5,75 % H 9,99 % N 11,43 % S

Gef.: 71,67 % C 5,84 % H 9,82 % N 10,88 % S

IR-Spektrum (Film):

3060 ($\nu_{CH, arom.}$), 2925 (ν_{CH}), 2870 (ν_{CH}), 1712, 1568, 1510, 1450, 1402, 1300, 1095, 949, 919, 741.

^1H -NMR-Spektrum (CCl_4):

2,67	(S, CH_3)
3,53	(M, A, A', B, B'-System, 2 CH_2)
6,12	(S, 1 H)
6,98 - 7,87	(M, 8 H)

N,N,N',N'-Tetramethyl-S-(9-fluorenyl)thiuroniumnitrat (30d)

4,9 g (0,02 Mol) 9-Bromfluoren, 2,6 g (0,02 Mol) Tetramethylthioharnstoff und 3,4 g (0,02 Mol) Silbernitrat werden in 50 ml Methanol 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionskolben wird dabei mit Alufolie umwickelt. Danach filtriert man das ausgefallene Silberbromid ab, zieht das Lösungsmittel am Rotavapor ab und kristallisiert den Rückstand aus frisch destilliertem Acetonitril um.

Farblose Kristalle.

Schmp.: 155°C Zers.

Ausbeute: 3,5 g (49 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{SO}_3$ (359,45)

Ber.: 60,15 % C 5,89 % H 8,92 % S 11,69 % N

Gef.: 60,02 % C 5,84 % H 9,18 % S 11,89 % N

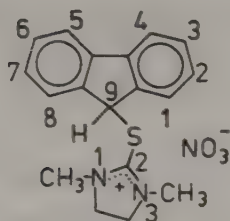
IR-Spektrum (KBr):

3022 ($\nu_{\text{CH,arom.}}$), 2940 (ν_{CH}), 2390, 1750, 1612 (B-Bande), 1508, 1472, 1450, 1392 (C-Bande), 1330-70 (ν_{NO}), 1170 (D-Bande), 1112, 1030, 959 (C-Bande), 878, 830, 802, 758 und 749 ($\delta_{\text{CH,arom.}}$), 695.

^1H -NMR-Spektrum (CD_3CN):

3,29	(s, 4 CH_3)
5,63	(s, 1 H)
7,36 - 8,06	(m, 8 H)

S-(9-Fluorenyl)-N,N'-dimethyl-2-imidazolidinthioniumnitrat (30g)



4,9 g (0,02 Mol) 9-Bromfluoren, 2,6 g (0,02 Mol) 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinthion und 3,4 g (0,02 Mol) Silbernitrat werden in 100 ml Methanol 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die anschließende Aufarbeitung erfolgt gemäß (30d). Farblose Kristalle.

Schmp.: 119° C Zers.

Ausbeute: 3,0 g (42 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (357,43)

Ber.: 60,49 % C 5,36 % H 11,76 % N 8,97 % S

Gef.: 60,11 % C 5,27 % H 11,83 % N 8,88 % S

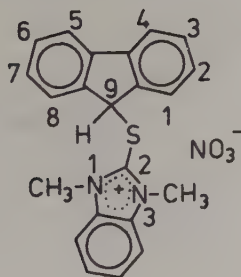
IR-Spektrum (KBr):

3010 und 3000 ($\nu_{\text{CH, arom.}}$), 2945 (ν_{CH}), 2895, 2805, 2380, 1605 (B-Bande), 1530, 1358 (ν_{NO}), 1295, 950 (G-Bande), 800, 752, 680.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_3CN):

3,07	(S, 2 CH_3)
3,95	(S, 2 CH_2)
5,62	(S, 1 H)
7,25 - 7,95	(M, 8 H)

S-(9-Fluorenyl)-N,N'-dimethyl-2-benzimidazolidinthionium-
nitrat (30h)



2,45 g (0,01 Mol) 9-Bromfluoren, 1,78 g (0,01 Mol) 1,3-Dimethyl-2-benzimidazolidinthion und 1,7 g (0,01 Mol) Silbernitrat werden 24 Stunden bei Raumtemperatur in 100 ml Methanol gerührt. Der Reaktionskolben wird dabei mit Alufolie umwickelt. Anschließend saugt man den Niederschlag ab und wäscht mit Äthanol nach. Dann vereinigt man die Filtrate, zieht das

Lösungsmittel ab und läßt das verbleibende Öl unter Äther-zusatz einige Stunden im Kühlschrank stehen. Das durchkristallisierte Produkt wird gründlich mit Benzol gewaschen und aus Äthanol/Äther umkristallisiert.

Farblose Kristalle.

Schmp.: 127° C

Ausbeute: 1,18 g (29 % d.Th.)

Analyse: $C_{22}H_{19}N_3O_3S$ (405,48)

Ber.: 65,17 % C 4,72 % H 10,36 % N 7,91 % S

Gef.: 65,29 % C 4,78 % H 10,44 % N 7,90 % S

IR-Spektrum (KBr):

3030 ($\nu_{CH,arom.}$), 2930 (ν_{CH}), 1608, 1579, 1482, 1450,
1385, 1360 (ν_{NO}), 1335, 1152, 1015, 945, 920, 800,
783, 760 und 733 ($\delta_{CH,arom.}$)

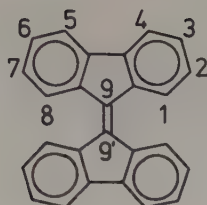
1H -NMR-Spektrum (CD_3CN):

3,92 (S, 2 CH_3)

5,83 (S, 1 H)

7,15 - 8,00 (M, 12 H)

9,9'-Bifluorenyliden (32)



3,77 g (0,01 Mol) von 28d werden in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst. Anschließend läßt man unter ständigem Rühren 1,0 g (0,01 Mol) wasserfreies Triäthylamin in 10 ml Methylenchlorid zutropfen. Nach 1 Stunde zieht man das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus Äthanol um.

Rote Nadeln.

Schmp.: 189 - 190° C

Ausbeute: 1,6 g (93 % d.Th.)

Analyse: C₂₆H₁₆ (328,42)

Ber.: 95,08 % C 4,91 % H

Gef.: 94,53 % C 4,74 % H

IR-Spektrum (KBr):

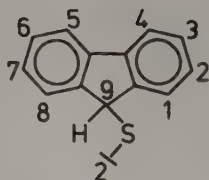
3045 (ν_{CH,arom.}), 1603, 1475, 1442, 1345, 1279, 935, 782, 769, 740, 715, 632.

¹H-NMR-Spektrum (CCl₄):

6,73 - 7,66 (M, 12 H)

8,03 - 8,46 (M, 4 H)

Bis(9-fluorenyl)disulfid (33a)



0,24 g (0,001 Mol) von 29a werden in 5 ml Methanol bei Raumtemperatur 48 Stunden gerührt. Anschließend saugt man den Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus Methanol um. Farblose Kristalle.

Schmp.: 167-8° C

Ausbeute: 0,1 g (50,2 % d.Th.)

Analyse: C₂₆H₁₈S₂ (394,56)

Ber.: 79,15 % C 4,60 % H 16,25 % S

Gef.: 79,12 % C 4,57 % H 16,29 % S

IR-Spektrum (KBr):

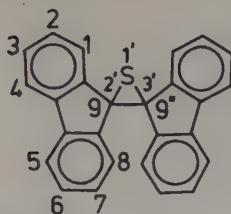
3050 und 3030 (ν_{CH,arom.}), 2880 (ν_{CH}), 1465, 1447, 1440, 1185, 938, 780, 745, 738 und 729 (δ_{CH,arom.}), 679, 645.

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆):

4,96 (s, 2 H)

7,26 - 8,00 (M, 16 H)

Dispiro(fluoren-9,2'-thiiran-3',9''-fluoren) (34)



4,05 g (0,01 Mol) von 30h werden in 50 ml frisch destilliertem Acetonitril unter leichtem Erwärmen gelöst (ca. 40° C). In die noch warme Lösung läßt man unter ständigem Rühren 1,0 g (0,01 Mol) wasserfreies Triäthylamin in 20 ml Acetonitril eintropfen. Nach einer Stunde saugt man den gelblich-roten Niederschlag ab und kristallisiert ihn zwei- bis dreimal aus Benzol um.

Farblose Kristalle.

Schmp.: 161 - 162° C

Ausbeute: 0,15 g (10 % d.Th.)

Analyse: C₂₆H₁₆S (360,48)

Ber.: 86,63 % C 4,47 % H 8,89 % S

Gef.: 85,94 % C 4,53 % H 8,64 % S

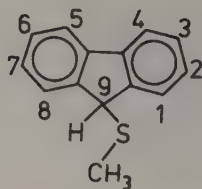
IR-Spektrum (KBr):

3050 (ν_{CH,arom.}), 1603, 1477, 1445, 1350, 1290, 1215, 1172, 1155, 1030, 1015, 950, 935, 792, 760, 740, 728, 635.

¹H-NMR-Spektrum (CS₂):

7,03 - 7,86 (M)

9-Methylthio-fluoren (39)



2,40 g (0,01 Mol) von 29a werden in 20 ml wasserfreiem Methanol bei Raumtemperatur 3 Tage unter Stickstoff gerührt. Anschließend filtriert man das entstandene Disulfid 33a ab, engt die restliche Lösung bis zur Trockne ein und versetzt mit 5 ml Aceton. Ein verbleibender Niederschlag (Harnstoff) wird abgetrennt, das Lösungsmittel am Rotavapor abgezogen und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

Farblose Kristalle.

Schmp.: 50 - 51° C

Ausbeute: 1,92 g (90,8 % d.Th.)

Analyse: C₁₄H₁₂S (212,31)

Ber.: 79,20 % C 5,69 % H 15,10 % S

Gef.: 79,20 % C 5,65 % H 14,97 % S

IR-Spektrum (KBr):

3050 und 3025 (ν_{CH,arom.}), 2905 (ν_{CH}), 1472, 1440, 1417, 1290, 1190, 1020, 935, 790, 745 und 738 (δ_{CH,arom.}), 677, 640.

^1H -NMR-Spektrum (CD_3CN):

1,38	(S, CH_3)
4,86	(S, 1 H)
7,15 - 7,86	(M, 8 H)

Kondensationsprodukt von 29a und Acetylendicarbonsäure-
dimethylester 42 oder 43

0,48 g (0,002 Mol) von 29a werden in 5 ml Acetylendicarbon-
säuredimethylester unter Erwärmen gelöst. Der sofort ent-
stehende farblose Niederschlag wird abgesaugt und aus Methy-
lenchlorid umkristallisiert.

Farblose, watteähnliche Kristalle.

Schmp.: 245 - 247° C

Ausbeute: 0,32 g (45,7 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (350,40)

Ber.: 65,13 % C 4,03 % H 7,99 % N 9,15 % S

Gef.: 64,72 % C 4,01 % H 7,96 % N 9,35 % S

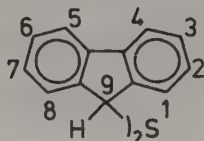
IR-Spektrum (KBr):

3050, 3025 ($\nu_{\text{CH, arom.}}$), 2940 (ν_{CH}), 2920, 1752 (ν_{CO}),
1723, 1686 (breit, $\nu_{\text{CO, } \alpha, \beta\text{-unges.}}$), 1525, 1442, 1382,
1240, 1103, 985, 852, 781, 745 ($\delta_{\text{CH, arom.}}$), 723,
683, 640.

^1H -NMR-Spektrum (DMSO-d_6):

3,83	(S, CH_3)
6,33	(S, 1 H)
6,82	(S, 1 H)
7,04 - 8,00	(M, 8 H)

Bis(9-fluorenyl)sulfid (44)



0,24 g (0,001 Mol) von 29a werden in 1 ml Dimethylformamid gelöst und 48 Stunden bei ca. 40°C stehengelassen. Anschließend saugt man den Niederschlag von der inzwischen rötlich gewordenen Lösung ab und kristallisiert ihn aus Toluol um.

Farblose Kristalle.

Schmp.: 247°C

Ausbeute: 0,09 g (49,6 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{S}$ (362,49)

Ber.: 86,15 % C 5,01 % H 8,85 % S

Gef.: 86,15 % C 5,08 % H 9,07 % S

IR-Spektrum (KBr):

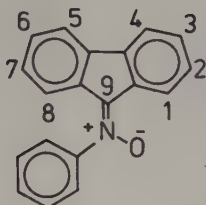
3060 und 3030 ($\nu_{\text{CH, arom.}}$), 1442, 1290, 1185, 935, 805, 780, 745 und 728 ($\delta_{\text{CH, arom.}}$), 685, 675.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: sehr schwer löslich;

vergleiche K.D. Bartle, D.W. Jones und

P.M.G. Barvin, J.Chem.Soc. (B), 388 (1971)

N-Fluoren-9-ylidenanilin-N-oxid (45)



0,25 g (0,001 Mol) von 29b und 0,11 g (0,001 Mol) Nitrosobenzol werden in 10 ml Acetonitril 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend engt man am Rotavapor auf ein Drittel des Gesamtvolumens ein, saugt den Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus Äthanol um.

Gelbe, nadelförmige Kristalle.

Schmp.: 195° C

Ausbeute: 0,21 g (77,5 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}$ (271,32)

Ber.: 84,11 % C 4,83 % H 5,16 % N

Gef.: 84,03 % C 4,79 % H 5,04 % N

IR-Spektrum (KBr):

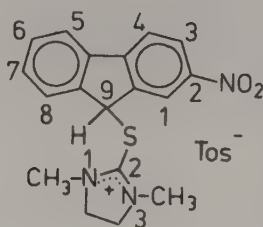
3050 ($\nu_{\text{CH, arom.}}$), 1603, 1540, 1482, 1448, 1342, 1255, 1201, 1153, 1070, 952, 768 und 725 ($\delta_{\text{CH, arom.}}$), 688, 656.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (DMSO-d_6):

5,82 (bd, 1-H-Atom des Fluorengerüstes)

6,78 - 8,10 (M, 12 H)

S-(2-Nitro-9-fluorenyl)-N,N'-dimethyl-2-imidazolidin-
thioniumtosylat (47)



5,8 g (0,02 Mol) 9-Brom-2-nitrofluoren, 2,6 g (0,02 Mol) 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinthion und 5,58 g (0,02 Mol) Silber-tosylat werden in 100 ml frisch destilliertem Acetonitril 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionskolben wird dabei mit Alufolie umwickelt. Anschließend saugt man den Niederschlag ab, wäscht dreimal mit je 20 ml Äthanol nach und vereinigt die Filtrate. Jetzt entfernt man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und kristallisiert den verbleibenden Rest aus frisch destilliertem Acetonitril um. Schwach gelbliche Kristalle.

Schmp.: 158° C

Ausbeute: 4,5 g (44 % d.Th.)

Analyse: C₂₅H₂₅N₃S₂O₅ (511,62)

Ber.: 58,69 % C 4,93 % H 8,21 % N 12,53 % S

Gef.: 58,55 % C 4,90 % H 8,21 % N 12,67 % S

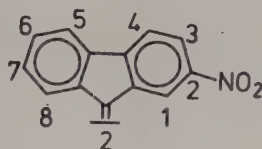
IR-Spektrum (KBr):

3090, 3048 (ν_{CH,arom.}), 2925 (ν_{CH}), 2890 (ν_{CH}), 1595 (B-Bande), 1528, 1340 (ν_{SO}), 1303, 1215 (ν_{SO}), 1122, 1035, 1012, 820 (δ_{CH,arom.}), 748 (δ_{CH,arom.}), 685.

¹H-NMR-Spektrum (CD₃CN):

2,28	(s, 1 CH ₃)
3,05	(s, 2 CH ₃)
3,88	(s, 2 CH ₂)
5,76	(s, 1 H)
6,93 - 8,50	(M, 11 H)

2,2'-Dinitro-9,9'-bisfluorenyliden (48)



5,11 g (0,01 Mol) von 47 werden in 80 ml frisch destilliertem Acetonitril gelöst und unter ständigem Rühren tropfen-

weise mit 1,0 g (0,01 Mol) wasserfreiem Triäthylamin in 20 ml Acetonitril versetzt. Nach 1 Stunde saugt man den dunkelroten feinen Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus Nitrobenzol um.

Kleinste, dunkelrote Nadeln.

Schmp.: $> 350^{\circ} \text{C}$

Ausbeute: 1,5 g (72 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ (418,41)

Ber.: 74,64 % C 3,37 % H 6,70 % N

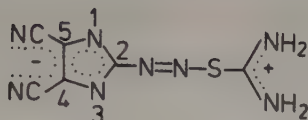
Gef.: 74,45 % C 3,33 % H 6,34 % N

IR-Spektrum (KBr):

3095 (ν_{CH} , arom., extrem schwach), 1620, 1585, 1520 ($\nu_{\text{asy,NO}_2}$)
1482, 1470, 1448, 1442, 1362, 1343 ($\nu_{\text{sy,NO}_2}$, verbreitert)
1315, 1280, 1085, 940, 922, 889, 868, 840, 828, 789,
771, 760, 749, 739, 725, 675.

^1H -NMR-Spektrum: Probe zu schwer löslich

Thiuronium-S-azo(4,5-dicyano-2-imidazolylid) (60a)



0,72 g (0,005 Mol) 2-Diazo-4,5-dicyano-2H-imidazol und 0,38 g (0,005 Mol) Thioharnstoff werden in 10 ml Acetonitril bei 0° C 30 Minuten gerührt. Dann saugt man den gelblichen Niederschlag ab und trocknet ihn sofort am Hochvakuum bei Raumtemperatur.

Feine, gelbliche Kristalle.

Schmp.: 142° C (Zers.)

Ausbeute: 0,98 g (89,1 % d.Th.)

Analyse: C₆H₄N₈S (220,22)

Ber.: 32,72 % C 1,83 % H 50,88 % N

Gef.: 32,64 % C 1,76 % H 50,89 % N

IR-Spektrum (KBr):

3328 (ν_{NH}), 3290 (ν_{NH}), 3100 (ν_{NH}, breit), 2220 (ν_{CN}),
1655, 1478, 1413, 1252, 1145, 1080, 1020, 848, 773,
669 (breit).

N-Methylthiuronium-S-azo(4,5-dicyano-2-imidazolylid) (60b)

1,44 g (0,01 Mol) 2-Diazo-4,5-dicyano-2H-imidazol und 0,90 g (0,01 Mol) N-Methylthioharnstoff werden in 10 ml Acetonitril wie 60a weiterbehandelt.

Feiner, gelblicher Niederschlag.

Schmp.: 145° C (Zers.)

Ausbeute: 2,20 g (94,0 % d.Th.)

Analyse: $C_7H_6N_8S$ (234,24)

Ber.: 35,89 % C 2,58 % H 47,84 % N

Gef.: 36,07 % C 2,55 % H 47,95 % N

IR-Spektrum (KBr):

3280 (breit, ν_{NH}), 3050 (breit, ν_{NH}), 2800 (ν_{CH}), 2240 (ν_{CN}), 1680, 1628, 1492 (breit), 1414, 1266, 1152, 1131, 1025, 835, 782, 738, 721, 660 (breit).

N,N'-Dimethylthiuronium-S-azo(4,5-dicyano-2-imidazolylid) (60c)

1,44 g (0,01 Mol) 2-Diazo-4,5-dicyano-2H-imidazol und 1,04 g (0,01 Mol) N,N'-Dimethylthioharnstoff werden in 10 ml Acetonitril wie 60a weiterbehandelt.

Feiner, gelblicher Niederschlag.

Schmp.: 115 - 117° C (Zers.)

Ausbeute: 2,30 g (92,7 % d.Th.)

Analyse: $C_8H_8N_8S$ (248,27)

Ber.: 38,70 % C 3,25 % H 45,13 % N

Gef.: 38,61 % C 3,12 % H 44,99 % N

IR-Spektrum (KBr):

3328 (ν_{NH}), 3270 (ν_{NH}), 3170 (ν_{NH}), 3060, 2940 (ν_{CH}),
2220 (ν_{CN}), 2212 (ν_{CN}), 1636, 1512, 1405, 1247, 1174,
1143, 1010, 828, 696.

N,N,N',N'-Tetramethylthiuronium-S-azo(4,5-dicyano-2-
imidazolylid) (60d)

0,72 g (0,005 Mol) 2-Diazo-4,5-dicyano-2H-imidazol und
0,66 g (0,005 Mol) N,N,N',N'-Tetramethylthioharnstoff werden
in 5 ml Acetonitril wie 60a weiterbehandelt.

Feiner, gelblicher Niederschlag.

Schmp.: 84° C (Zers.)

Ausbeute: 1,10 g (79,7 % d.Th.)

Analyse: C₁₀H₁₂N₈S (276,33)

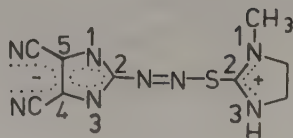
Ber.: 43,47 % C 4,38 % H 40,55 % N

Gef.: 43,54 % C 4,40 % H 40,63 % N

IR-Spektrum (KBr):

2925 (ν_{CH}), 2220 (ν_{CN}), 2210 (ν_{CN}), 1602, 1495, 1389,
1253, 1164, 1107, 868, 810.

N-Methyl-2-imidazolidinthionium-S-azo(4,5-dicyano-2-imidazolylid) (60f)



0,72 g (0,005 Mol) 2-Diazo-4,5-dicyano-2H-imidazol und 0,58 g (0,005 Mol) 1-Methyl-2-imidazolidinthion werden in 5 ml Acetonitril wie 60a weiterbehandelt.

Feiner, gelblicher Niederschlag.

Schmp.: 146° C (Zers.)

Ausbeute: 0,32 g (24,6 % d.Th.)

Analyse: C₉H₈N₈S (260,28)

Ber.: 41,53 % C 3,10 % H 43,05 % N

Gef.: 41,52 % C 3,08 % H 43,07 % N

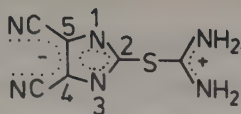
IR-Spektrum (KBr):

3225 (breit, ν_{NH}), 2222 (ν_{CN}), 2212 (ν_{CN}), 1579,

1500 (breit), 1410, 1320, 1279, 1145, 1100, 1018,

952, 830, 725.

Thiuronium-S-4,5-dicyano-2-imidazolylid (61a)



0,72 g (0,005 Mol) 2-Diazo-4,5-dicyano-2H-imidazol und 0,38 g (0,005 Mol) Thioharnstoff werden in 10 ml Acetonitril bei Raumtemperatur solange gerührt, bis sich ein anfangs gelblicher Niederschlag vollständig unter N_2 -Entwicklung aufgelöst hat. Das inzwischen dunkelrot gefärbte Reaktionsmedium erwärmt man nochmals ca. 5 Minuten auf $60^\circ C$, engt auf ein Viertel des Gesamtvolumens ein und saugt den feinen, rötlichen Niederschlag ab.

Feine, rötliche Kristalle.

Schmp.: $> 350^\circ C$

Ausbeute: 0,44 g (46 % d.Th.)

Analyse: $C_6H_4N_6S$ (192,20)

Ber.: 37,05 % C 2,10 % H 43,72 % N 16,68 % S

Gef.: 37,51 % C 2,04 % H 43,82 % N 16,25 % S

IR-Spektrum (KBr):

3347 (breit, ν_{NH}), 3228 (breit, ν_{NH}), 2970 (breit), 2230 (ν_{CN}), 2222 (ν_{CN}), 1676, 1655, 1558, 1422, 1382, 1295, 1143, 988, 799, 697, 647.

1H -NMR-Spektrum (DMSO- d_6):

9,10 (bS, 2 NH_2)

N-Methylthiuronium-S-4,5-dicyano-2-imidazolylid (61b)

0,72 g (0,005 Mol) 2-Diazo-4,5-dicyano-2H-imidazol und 0,45 g (0,005 Mol) N-Methylthioharnstoff werden in 10 ml Acetonitril unter ständigem Rühren solange schwach erwärmt, bis sich eine Gasentwicklung deutlich bemerkbar macht. Nach deren Beendigung erwärmt man die rötliche Lösung ca. 5 Minuten auf 60° C, engt auf ein Viertel des Gesamtvolumens ein und saugt den Niederschlag ab.

Feine, rötliche Kristalle.

Schmp.: 213° C

Ausbeute: 0,50 g (48,5 % d.Th.)

Analyse: $C_7H_6N_6S$ (206,23)

Ber.: 40,77 % C 2,93 % H 40,74 % N 15,55 % S

Gef.: 40,90 % C 2,86 % H 41,07 % N 15,25 % S

IR-Spektrum (KBr):

3280 (breit, ν_{NH}), 3195 (breit, ν_{NH}), 2800 (ν_{CH}),
2232 (ν_{CN}), 2225 (ν_{CN}), 1665, 1612 (B-Bande), 1495,
1379, 1250, 1143, 988 (D-Bande), 767, 707, 670 (breit).

1H -NMR-Spektrum (DMSO- d_6):

2,93 (bS, CH_3)

9,21 (bS, NH_2)

9,38 (bS, NH)

N,N'-Dimethylthiuronium-S-4,5-dicyano-2-imidazolylid (61c)

1,44 g (0,01 Mol) 2-Diazo-4,5-dicyano-2H-imidazol und 1,04 g (0,01 Mol) N,N'-Dimethylthioharnstoff werden bei Raumtemperatur in 10 ml Acetonitril bis zur beendeten N₂-Entwicklung gerührt. Die anschließende Aufarbeitung erfolgt gemäß 61a.

Feine, rötliche Kristalle.

Schmp.: > 350° C

Ausbeute: 0,80 g (36,4 % d.Th.)

Analyse: C₈H₈N₆S (220,26)

Ber.: 43,63 % C 3,66 % H 38,16 % N 14,56 % S

Gef.: 43,64 % C 3,66 % H 38,32 % N 14,84 % S

IR-Spektrum (KBr):

3270 (ν_{NH}), 3255 (ν_{NH}), 2930 (ν_{CH}), 2820, 2230 (ν_{CN}),
1628 (B-Bande), 1545, 1398, 1291, 1131, 1036, 1011,
804, 705, 669.

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆):

2,98 (bs, 2 CH₃)

9,08 (bs, 2 NH)

N,N,N',N'-Tetramethylthiuronium-S-4,5-dicyano-2-imidazolylid (61d).

0,72 g (0,005 Mol) 2-Diazo-4,5-dicyano-2H-imidazol werden in 5 ml Acetonitril gelöst, mit 0,66 g (0,005 Mol) N,N,N',N'-Tetramethylthioharnstoff versetzt und bei Raumtemperatur bis zur beendeten N₂-Entwicklung gerührt. Die anschließende Aufarbeitung erfolgt gemäß 61a. Der anfallende gelbliche Niederschlag wird aus Acetonitril umkristallisiert.

Schwach gelbliche Kristalle.

Schmp.: 210 - 212° C

Ausbeute: 0,59 g (47,6 % d.Th.)

Analyse: C₁₀H₁₂N₆S (248,31)

Ber.: 48,37 % C 4,87 % H 33,84 % N 12,91 % S

Gef.: 48,43 % C 4,82 % H 34,70 % N 12,73 % S

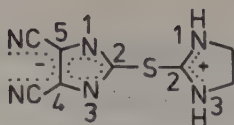
IR-Spektrum (KBr):

3025 (ν_{CH}), 2975 (ν_{CH}), 2935 (ν_{CH}), 2220 (ν_{CN}),
2210 (ν_{CN}), 1598 (B-Bande), 1502, 1449, 1395 (C-Bande),
1250, 1200, 1170 (D-Bande), 1108, 1061, 1055, 980,
869, 711, 699, 650.

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆):

3,14 (S, 4 CH₃)

2-Imidazolidinthionium-S-4,5-dicyano-2-imidazolylid (61e)



0,72 g (0,005 Mol) 2-Diazo-4,5-dicyano-2H-imidazol und 0,51 g (0,005 Mol) 2-Imidazolidinthion werden in 10 ml Acetonitril unter ständigem Rühren solange erwärmt, bis eine stürmische Gasentwicklung eintritt. Nun läßt man 20 Minuten weiter-rühren, engt auf ein Viertel des Gesamtvolumens ein, saugt den Niederschlag von der rötlichen Lösung ab und kristallisiert aus Methanol um.

Leicht rosafarbene Kristalle.

Schmp.: 251° C

Ausbeute: 0,70 g (56,9 % d.Th.)

Analyse: $C_8H_6N_6S$ (218,24)

Ber.: 44,03 % C 2,77 % H 38,51 % N 14,69 % S

Gef.: 43,85 % C 2,75 % H 38,73 % N 14,43 % S

IR-Spektrum (KBr):

3340 (ν_{NH}), 3045, 2880 (ν_{CH}), 2215 (ν_{CN}), 1567, 1534, 1365, 1275, 1210, 1140, 1027, 985, 906, 738 (breit), 645.

1H -NMR-Spektrum (DMSO- d_6):

3,89 (s, 2 CH_2)

9,78 (bs, 2 NH)

N-Methyl-2-imidazolidinthionium-S-4,5-dicyano-2-imidazolylid (61f)

1,44 g (0,01 Mol) 2-Diazo-4,5-dicyano-2H-imidazol und 1,16 g (0,01 Mol) 1-Methyl-2-imidazolidinthion werden in 10 ml Acetonitril bis zur beendeten Gasentwicklung bei Raumtemperatur gerührt. Die anschließende Aufarbeitung erfolgt gemäß 61a. Der Niederschlag wird aus Acetonitril umkristallisiert.

Schwach braungelbe Kristalle.

Schmp.: 258° C

Ausbeute: 1,1 g (47,4 % d.Th.)

Analyse: $C_9H_8N_6S$ (232,27)

Ber.: 46,54 % C 3,47 % H 36,18 % N 13,80 % S

Gef.: 46,48 % C 3,36 % H 36,21 % N 14,04 % S

IR-Spektrum (KBr):

3122 (breit, ν_{NH}), 3020, 2950 (ν_{CH}), 2225 (ν_{CN}), 1583 (B-Bande), 1520, 1382, 1285, 1252, 1114 (breit), 712.

1H -NMR-Spektrum (DMSO- d_6):

3,05 (S, CH_3)

3,83 (A,A',B,B'-System, 2 CH_2)

9,20 (bS, NH)

N,N'-Dimethyl-2-imidazolidinthionium-S-4,5-dicyano-2-
imidazolylid (61g)

0,72 g (0,005 Mol) 2-Diazo-4,5-dicyano-2H-imdazol und
0,65 g (0,005 Mol) 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinthion werden
in 10 ml Acetonitril 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.
Anschließend saugt man den gelblichen Niederschlag von der
rötlichen Lösung ab und kristallisiert ihn aus Acetonitril
um.

Schwach gelbliche Kristalle.

Schmp.: 223 - 225° C

Ausbeute: 0,62 g (50,4 % d.Th.)

Analyse: C₁₀H₁₀N₆S (246,30)

Ber.: 48,77 % C 4,09 % H 34,12 % N 13,02 % S

Gef.: 48,95 % C 3,97 % H 34,49 % N 13,01 % S

IR-Spektrum (KBr):

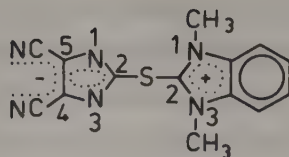
2936 (ν_{CH}), 2220 (ν_{CN}), 1595 (B-Bande), 1521, 1458,
1402, 1379, 1330, 1290, 1253, 1127, 977, 949, 759,
709, 650.

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆):

3,04 (S, 2 CH₃)

3,90 (S, 2 CH₂)

N,N'-Dimethyl-2-benzimidazolidinthionium-S-4,5-dicyano-2-imidazolylid (61h)



1,44 g (0,01 Mol) 2-Diazo-4,5-dicyano-2H-imidazol und 1,78 g (0,01 Mol) 1,3-Dimethyl-2-benzimidazolidinthion werden in 10 ml Acetonitril 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend saugt man den Niederschlag von der rötlichen Lösung ab und kristallisiert ihn aus Acetonitril/Äthanol (1:1) um.

Leicht rosefarbene Kristalle.

Schmp.: 277° C

Ausbeute: 1,15 g (39 % d.Th.)

Analyse: C₁₄H₁₀N₆S (294,34)

Ber.: 57,13 % C 3,42 % H 28,55 % N 10,89 % S

Gef.: 57,29 % C 3,31 % H 29,13 % N 11,15 % S

IR-Spektrum (KBr):

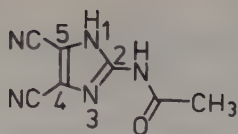
3050 (ν_{CH,arom.}), 3030, 3010, 2940 (ν_{CH}), 2210 (ν_{CN}), 1495, 1473, 1452, 1385, 1372, 1251, 1132, 1007, 970, 798, 760.

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆):

4,13 (s, 2 CH₃)

7,90 (A,A',B,B'-System, 4 H)

2-Acetylamino-4,5-dicyanoimidazol (62)



1,44 g (0,01 Mol) 2-Diazo-4,5-dicyano- H-imidazol werden in 10 ml Acetonitril 12 Stunden am Rückfluß gekocht. Anschließend saugt man den entstandenen Niederschlag ab und kristallisiert aus Acetonitril um.

Farblose Kristalle.

Schmp.: 291° C

Ausbeute: 0,30 g (17,1 % d.Th.)

Analyse: C₇H₅N₅O (175,15)

Ber.: 48,00 % C 2,88 % H 39,98 % N

Gef.: 47,97 % C 2,76 % H 40,22 % N

IR-Spektrum (KBr):

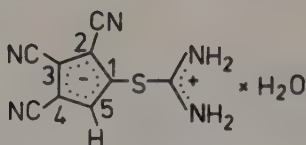
3208 (breit, ν_{NH}), 3080, -2980 (ν_{CH}), 2235 (ν_{CN}),
1691 (ν_{CO}), 1601, 1308, 1252, 1177, 1052, 999,
773 (breit), 724.

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆):

2,13 (s, CH₃)

11,84 (bs, NH)

Thiuronium-S-2,3,4-tricyanocyclopentadienylid-hydrat (66 B a)



1,72 g (0,005 Mol) Phenyljodonium-2,3,4-tricyanocyclopentadienylid und 0,38 g (0,005 Mol) Thioharnstoff werden in 5 ml Acetonitril 24 Stunden auf einem auf 65° C thermostatisiertem Wasserbad unter Rückfluß gehalten. Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab und kristallisiert den verbleibenden Rest zunächst aus Acetonitril, dann aus Wasser um.

Schwach sandfarbene, feinste Plättchen.

Schmp.: 266 - 268° C

Ausbeute: 0,096 g (8,2 % d.Th.)

Analyse: C₉H₇N₅OS (233,25)

Ber.: 46,34 % C 3,02 % H 30,02 % N

Gef.: 45,94 % C 2,80 % H 28,72 % N ¹⁰⁶⁾

IR-Spektrum (KBr):

3520 (ν_{OH}), 3280 (breit), 3205 (breit, ν_{NH}), 3095

(ν_{CH,cyclop.}), 2710, 2220 und 2200 (ν_{CN}), 1638 (breit,

A-Bande), 1458, 1420 (C-Bande), 1362, 1168, 1122, 1052, 832, 720, 688.

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆):

6,72 (s, 1 H)

8,68 (bs, 2 NH₂)

106) Bessere Analysenwerte konnten trotz mehrfacher Umkristallisation (H₂O, Acetonitril) und diversen Trocknungsversuchen (P₂O₅, 110° C, 2 d; Ölpumpe, 20° C, 2 d) nicht erzielt werden (event. nichtstöchiom. Kristallwasseranlagerung)

N,N'-Dimethylthiuronium-S-2,3,5-tricyanocyclopenta-
dienylid (66 A c)

1,72 g (0,005 Mol) Phenyljodonium-2,3,5-tricyanocyclopenta-
dienylid und 0,52 g (0,005 Mol) N,N'-Dimethylthioharnstoff
werden in einem Lösungsmittelgemisch aus 30 ml Chloroform
und 20 ml Aceton 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschlie-
ßend zieht man das Lösungsmittel ab und kristallisiert den
verbleibenden Rückstand zweimal aus Methanol um.

Bräunliche Kristalle.

Schmp.: 258 - 259° C

Ausbeute: 0,49 g (40,3 % d.Th.)

Analyse: $C_{11}H_9N_5S$ (243,29)

Ber.: 54,31 % C 3,72 % H 28,78 % N 13,18 % S

Gef.: 54,25 % C 3,50 % H 28,68 % N 13,51 % S

IR-Spektrum (KBr):

3280 (breit, ν_{NH}), 3104 ($\nu_{CH, cyclop.}$), 2960 (ν_{CH}),
2205 und 2185 (ν_{CN}), 1629 (B-Bande), 1510, 1478, 1425,
1351, 1328, 1280 (C-Bande), 1180, 1150, 1032 (D-Bande),
838, 719, 678.

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆):

2,83	}	(verschieden intensive bS, zusammen 2 CH ₃)
2,86		
2,90		
3,09		
3,18		
7,07		(S, 1 H)
7,95		(bS, NH)
9,34		(bS, NH)

N,N,N',N'-Tetramethylthiuronium-S-2,3,5-tricyano-
cyclopentadienyld (66 A d)

1,72 g (0,005 Mol) Phenyljodonium-2,3,5-tricyanocyclopentadienyld und 0,66 g (0,005 Mol) N,N,N',N'-Tetramethylthioharnstoff werden in 20 ml Dioxan bei 65° C ca. 15 Minuten gerührt. Anschließend läßt man abkühlen, gießt das Lösungsmittel ab und versetzt den roten, schmierigen Rückstand mit 15 ml Tetrahydrofuran. Die beginnende Kristallisation läßt sich durch Kratzen mit einem Glasstab beschleunigen. Der anfallende rötliche Niederschlag wird aus Methanol umkristallisiert.

Rötliche Kristalle.

Schmp.: 186° C

Ausbeute: 0,62 g (45,7 % d.Th.)

Analyse: C₁₃H₁₃N₅S (271,35)

Ber.: 57,54 % C 4,83 % H 25,81 % N 11,82 % S
 Gef.: 56,97 % C 4,70 % H 25,82 % N 11,92 % S

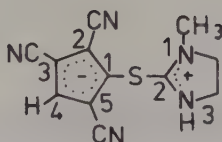
IR-Spektrum (KBr):

3105 ($\nu_{\text{CH, cyclop.}}$), 2960 und 2928 (ν_{CH}), 2208 und 2190
 (ν_{CN}), 1595 (B-Bande), 1495, 1460 (breit), 1425, 1386
 (C-Bande), 1252, 1202, 1160 (D-Bande), 1101, 1050,
 928 (G-Bande), 868, 816, 803, 670.

$^1\text{H-NMR-Spektrum (DMSO-}d_6\text{):}$

3,13 (s, 4 CH_3)
 6,90 (s, 1 H)

N-Methyl-2-imidazolidinthionium-S-2,3,5-tricyanocyclopenta-
dienylid (66 A f)



1,72 g (0,005 Mol) Phenyljodonium-2,3,5-tricyanocyclopentadienylid und 0,58 g (0,005 Mol) N-Methyl-2-imidazolidinthion werden in 20 ml Chloroform 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab, versetzt den verbleibenden Rückstand mit 5 ml Dioxan und läßt ihn bis zur beendeten Kristallisation stehen. Dann nutsch man das Rohprodukt ab und kristallisiert es zweimal aus Acetonitril um.

Schwach rötliche Kristalle.

Schmp.: 184 - 185° C

Ausbeute: 0,63 g (49,4 % d.Th.)

Analyse: $C_{12}H_9N_5S$ (255,30)

Ber.: 56,45 % C 3,55 % H 27,43 % N 12,56 % S

Gef.: 56,27 % C 3,57 % H 27,61 % N 12,55 % S

IR-Spektrum (KBr):

3400 (ν_{NH}), 3265 (breit, ν_{NH}), 3108 ($\nu_{CH, cyclop.}$),

2940 und 2895 (ν_{CH}), 2210 und 2182 (ν_{CN}), 1582, 1515,

1477, 1428, 1325 1289, 1163, 1105, 1052, 833, 675.

1H -NMR-Spektrum (DMSO- d_6):

3,13 (S, CH_3)

3,86 (M, A,A',B,B'-System, 4 H)

7,03 (S, 1 H)

8,94 (bS, NH)

N,N'-Dimethyl-2-imidazolidinthionium-S-2,3,5-tricyano-
cyclopentadienyld (66 A g)

1,72 g (0,005 Mol) Phenyljodonium-2,3,5-tricyano-cyclopentadienyld und 0,65 g (0,005 Mol) N,N'-Dimethyl-2-imidazolidinthion werden in 10 ml Acetonitril 24 Stunden auf einem auf 65° C thermostatisiertem Wasserbad unter Rückfluß gehalten. Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab und versetzt den schwarzroten, schmierigen Rückstand mit soviel Methanol, daß er sich in der Hitze gerade löst.

Dann läßt man 24 Stunden stehen, saugt den rötlichen Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus Methanol um.

Dunkelrote Kristalle.

Schmp.: 218 - 220° C

Ausbeute: 0,019 g (1,49 % d.Th.)

Analyse: C₁₃H₁₁N₅S (269,33)

Ber.: 57,97 % C 4,11 % H 26,00 % N

Gef.: 57,98 % C 4,01 % H 25,90 % N

IR-Spektrum (KBr):

3108 (ν_{CH,cyclop.}), 2985 und 2930 (ν_{CH}), 2210 und 2170 (ν_{CN}), 1585, 1472, 1435, 1332, 1295, 1157, 948, 819.

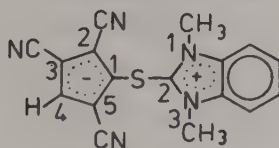
¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆):

3,05 (s, 2 CH₃)

3,90 (s, 2 CH₂)

6,96 (s, 1 H)

N,N'-Dimethyl-2-benzimidazolidinthionium-S-2,3,5-tricyano-
cyclopentadienylid (66 A h)



1,72 g (0,005 Mol) Phenyljodonium-2,3,5-tricyanocyclopentadienylid und 0,89 g (0,005 Mol) N,N'-Dimethyl-2-

benzimidazolidinthion werden in 20 ml Chloroform 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab und kristallisiert den verbleibenden Rückstand aus Acetonitril, dann aus Methanol um.

Farblose Kristalle.

Schmp.: 290 - 291° C

Ausbeute: 1,19 g (75 % d.Th.)

Analyse: $C_{17}H_{11}N_5S$ (317,37)

Ber.: 64,33 % C 3,49 % H 22,06 % N 10,10 % S

Gef.: 64,20 % C 3,37 % H 21,97 % N 9,97 % S

IR-Spektrum (KBr):

3100 ($\nu_{CH, cyclopent.}$), 3060 und 3030 ($\nu_{CH, arom.}$), 2950 (ν_{CH}), 2210 und 2175 (ν_{CN}), 1610, 1478, 1429, 1143, 1018, 812, 802, 760 ($\delta_{CH, arom.}$).

1H -NMR-Spektrum (DMSO- d_6):

4,10 (S, 2 CH_3)

6,86 (S, 1 H)

7,86 (M, A, A', B, B'-System, 4 H)

Lebenslauf

11.8.1947	Geboren in Bad Nauheim als Sohn des Uhrmachers Walter Gronski und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Rohbock
1.4.1954 - 31.3.1958	Besuch der Volksschule in Bad Nauheim
ab 1.4.1958	Besuch des Altsprachlichen Gymnasiums der Augustinerschule in Friedberg
5.11.1966	Abitur
1.12.1966 - 30.11.1968	Praktikantenzeit in der Mohren-Apotheke in Friedberg
12.9.1968	Pharmazeutische Vorprüfung
SS 1969 - WS 1971/72	Pharmaziestudium an der Philipps-Universität in Marburg/Lahn
15.4.1972	Pharmazeutisches Staatsexamen
31.5.1972	Approbation als Apotheker
SS 1972 - WS 1974/75	Chemiestudium an der Philipps-Universität
10.8.1972	Heirat mit der Apothekerin Ursula Scholle
ab 1.4.1974	Wissenschaftlicher Angestellter und Beginn der vorliegenden Dissertation am Pharmazeutischen Institut unter Leitung von Herrn Professor Dr. K. Hartke
2.6.1974	Geburt unserer Tochter Julia
30.6.1975	Diplom im Fach Chemie

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

Aurich, Bäßler, Berndt, Böhme, Brandt, Büsing, Buß,
Dehnicke, Ebel, Försterling, Haake, Hartke, Hoffmann,
Kating, Kirmse, Kuhn, List, Luck, Maier, Nultsch, Otto,
Perst, Reichardt, Ruland, Schmitz, Schweig, Seitz, Siess,
Starke, Unterhalt, Walcher, Willuhn.

